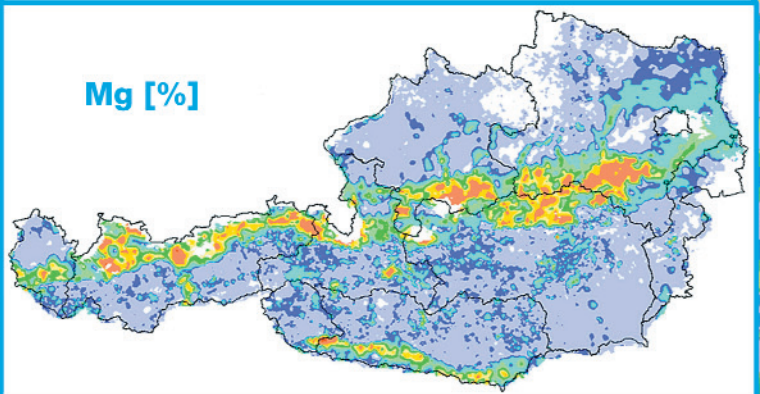


30 JAHRE
ANGEWANDTE
GEOCHEMIE
IN ÖSTERREICH

VON DER
PROSPEKTIONS-
GEOCHEMIE
ZUR ANGEWANDTEN
UMWELTGEOCHEMIE

Fachsymposium
Wien – Geologische Bundesanstalt
6.–7. November 2008

Mg [%]



Geologische Bundesanstalt

FACHSYMPOSIUM

Wien – Geologische Bundesanstalt
6.–7. November 2008



30 JAHRE ANGEWANDTE GEOCHEMIE IN ÖSTERREICH

Von der Prospektionsgeochemie
zur Angewandten Umweltgeochemie



www.geologie.ac.at

Alle Rechte für In- und Ausland vorbehalten.
Medieninhaber, Herausgeber und Verleger: Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, A 1030 Wien.
Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Schedl.
Verlagsort: Wien.
Herstellungsort: Horn.
Ziel der „Berichte der Geologischen Bundesanstalt“
ist die Dokumentation und Verbreitung erdwissenschaftlicher Forschungsergebnisse.
Satz, Gestaltung und Druckvorbereitung: Geologische Bundesanstalt.
Druck: Offsetschnelldruck Riegelnik, A 1080 Wien
Die „Berichte der Geologischen Bundesanstalt“ werden nur in geringer Auflage gedruckt,
sie sind aber auf der Website der Geologischen Bundesanstalt frei verfügbar.

Inhalt

Vorwort	5
---------------	---

Vorträge (Kurzfassungen in der Reihenfolge des Vortragsprogrammes)

REIMANN, C. (EuroGeoSurvey, NGU): The Future of Geochemistry at the Geological Surveys	9
PIRKL, H., KLEIN, P., SCHEDL, A. & PFLEIDERER, S. (GEOÖKO, GBA): Die systematische Bach- und Flusssedimentgeochemie Österreichs – Gesamtübersicht, Auswerteschritte und Nutzungsperspektiven	10
BIRKE, M. (BGR): Geochemischer Atlas von Deutschland	13
ŠAJN, R., HALAMIĆ, J., PEH, Z., GALOVIĆ, L. & ŠORŠA, A. (GeoZS, HGI) : Experimental Geochemical Map of Croatia and Slovenia	16
HALAMIĆ, J., ŠORŠA, A. & PEH, Z. (HGI): Geochemische Kartierung in Kroatien – Heutiger Stand	17
JORDAN, G. FUGEDI, U. & KUTI, L. (MAFI): Multi-Scale Environmental Geochemical Mapping and Modelling in Hungary. Results, On-Going Efforts, and Prospects for Trans-Boundary Collaboration	18
HOLNSTEINER, R. & WEBER, L. (BMWA): Qualitative Anforderungen an Bergbaubabfälle im Lichte der EU-Mine Waste Directive (Beitrag nicht eingelangt)	
SCHUHWIRTH, N. & Hofmann, Th. (Uni Wien): Soil Protection and Small Fotation Dumps in Former Mining Areas	20
ŠAJN, R., & GOSAR, M. (GeoZS): Pollution in Slovenia Owing to Mining and Metallurgy	22
ALJAGIC, J. & ŠAJN, R. (GeoZS): Influence of Ironworks, Mining and Metallurgy on the Distribution of Chemical Elements in Central Bosnia and Herzegovina	24
GÖD, R. & HEISS, G. (Uni Wien, ARC Seibersdorf): Zur Geochemie des Arsens im Ostalpinen Altkristallin – Zusammenfassung neuerer Ergebnisse	26
PFLEIDERER, S. & SCHEDL, A. (GBA): Anwendungen der Bachsedimentanalytik in der Umweltgeochemie	29
KRALIK, M. (UBA): Sind Feinsedimentanalysen noch ein zeitgemäße Methode zur Bewertung der Qualität von Oberflächengewässern? 14 Jahre Erfahrungen mit der Österreichischen Gewässergüteerhebung	30
PIRKL, H. (GEOÖKO) & KLEIN, P. (GBA): Spurenelement- und Schwermetallverteilungen als uni- und multifaktorielle Gesundheits-Risikopotentiale – Interpretationsansätze geochemischer Daten für geomedizinische Fragestellungen	32

Abstracts & Posters (in alphabetischer Reihenfolge)

BIRKE, M. & RAUCH, U.: Geochemicak Investigations in the Berlin Metropolitan Area 1	35
BIRKE, M. & RAUCH, U.: Geochemicak Investigations in the Berlin Metropolitan Area 2	36
BIRKE, M. & RAUCH, U.: Geochemie urbaner Räume. Flächenmanagement und nachhaltige Entwicklung urbaner Regionen	37
BIRKE, M. & RAUCH, U., CHEMELESKI, J. & WERNER, D.: Grundlagen für die zukunftsverträgliche Entwicklung vom Bergbau betroffener sowie industriell geprägter Städte	38
FRÖSCHL, H., HEISS, G., SPINDLER, P. & HAMID, R.: Anwendung von geochemischen Daten im Rahmen des EU-Projektes TRACE – Tracing the Origin of Food“	39
GOSAR, M. & MILER, M.: Lead and Other Heavy Metals in Stream Sediments Draining the Mežica Mining District (Slovenia)	41
HOBIGER, G., HASLINGER, E. & KLEIN, P.: GEOHINT – Hydrochemische geogene Hintergrundwerte der Grundwässer in Österreich	45
KLEIN, P., SCHEDL, A., PIRKL, H., PFLEIDERER, S., HASLINGER, E. & NEINAVAI, H.: Umweltgeochemische Untersuchung der Bach- und Flusssedimente Kärntens	47
LIPIARSKI, P. & PIRKL, H.: Geochemie-Datenbanken in der Geologischen Bundesanstalt	48
NEINAVAI, H., PIRKL, H. & SCHEDL, A.: Mineralogisch-mikrochemische Untersuchungen (Mineralphasenanalytik) als unterstützende Tools für die Interpretation (umwelt-)geochemischer Analyseergebnisse	50
PFLEIDERER, S., REITNER, H., PIRKL, H., KLEIN, P. & HEINRICH, M.: Temporal and Spatial Variations of Geo-Environmental Parameters in Soil, Rock and Groundwater Samples of the Northern Calcareous Alps in Austria	53
REIMANN, C., SALMINEN, R. & DE VOS, W.: The Geochemical Atlas of Europe	55
ŠAJN, R.: Influence of Mining and Metallurgy on the Chemical Composition of Soil and Attic Dust in the Meža Valley (Slovenia)	58

ŠAJN, R. & GOSAR, M.: Influence of Mining and Smelting on the Chemical Composition of Soil around the Abandoned Pb-Zn-Hg-Ag Mine and Pb Smelter in Litija (Slovenia)	60
ŠAJN, R., HALAMIĆ, J., PEH, Z. & GALOVIĆ: Heavy Metals in Alluvial Sediments of the River Drava (Slovenia and Croatia)	61
SCHUBERT, G., ALLETSGRUBER, I., FINGER, F., GASSER, V., HOBIGER, G. & LETTNER, H.: Radon im Grundwasser des Mühlviertels	63
SUCHAROVÁ, J., SUCHARA, I., REIMANN, C. & BOYD, R.: Biogeochemical Exploration of Forests as a Basis for their Long-Term Landscape Management in the Czech Republic. Introduction of the Opening Project CZ0074	65
TERŠIĆ, T., GOSAR, M. & BIESTER, H.: Influences of Ore Roasting Sites from the First Period of Mining on the Mercury Dispersion in the Surroundings of Idrija (Slovenia)	66
TERŠIĆ, T., GOSAR, M. & ŠAJN, R.: Environmental Impacts of the Abandoned Mercury Mine in Podljubelj (Slovenia)	70
TRIMBACHER, C & NEINAVAIÉ, H.: Applied Integrated Mineralogical and SEM/EDX Analysis for the Identification and Source Apportionment of Deposited Dust in Air Quality Control	73

VORWORT

Die geochemische Basisaufnahme des Bundesgebietes mittels Bachsediment-Multielementanalytik wurde in Österreich 1978 durch eine Arbeitsgruppe bestehend aus Geologischer Bundesanstalt, BVFA Arsenal und VOEST-ALPINE gestartet und in einer ersten Phase durch die Herausgabe des „Geochemischen Atlas der Republik Österreich“ im Jahr 1989 abgeschlossen. Wegen der primär rohstoffwirtschaftlichen Zielsetzungen dieses Forschungsprogramms konzentrierten sich diese Untersuchungen vor allem auf den Bereich der Böhmisches Masse und der Zentralzone (48 % der Gesamtfläche des Bundesgebietes).

Seither wurden in nachfolgenden Programmschritten mit veränderter Probendichte und erweitertem Elementspektrum die Beprobungslücken geschlossen, sodass mit Ende 2008 ein flächendeckender geochemischer Atlas von Österreich vorliegt. Für den flächenmäßig noch fehlenden Bereich der Stadt Wien wird aktuell ein modifiziertes Ergänzungsprogramm durchgeführt.

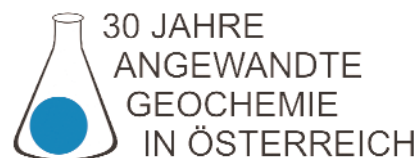
Insgesamt umfasst die flächendeckende Bachsedimentgeochemie (Fraktion $<180\ \mu\text{m}$) fast 34 500 Einzelproben mit Multielementanalytik (35 bzw. 43 Elemente).

Mit der Veränderung der Schwerpunktsetzung sind die Programminhalte in der Zwischenzeit weit über die Mineralrohstoff-Forschung hinausgewachsen und beziehen sich auf große Bereiche der Umweltforschung und -bewertung (z.B. Definition von geogenen Hintergrundgehalten von Schwermetallen für verschiedene Monitoringprogramme, Hinweise auf technogene Belastungen, Stoffflussdynamik im Verlauf von Flusssystemen, Bilanzierung von Stoffeinträgen etc.)

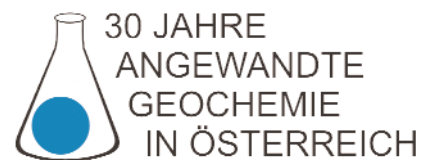
Die Geologische Bundesanstalt nimmt die Fertigstellung der bundesweiten Bachsedimentgeochemie ($<180\ \mu\text{m}$) zum Anlass, vom 6. bis 7. November 2008 ein Fachsymposium zum Thema „30 Jahre angewandte Geochemie in Österreich“ durchzuführen.

Ziel dieser Veranstaltung ist es, einen aktuellen Überblick über die jeweiligen flächendeckenden Geochemieprogramme und insbesondere über die Umsetzung dieser Ergebnisse in nationalen Rohstoffforschungs- und Umweltprogrammen zu geben. Die Veranstaltung vereint darüber hinaus aber auch andere Aspekte aktueller und zukünftiger angewandt-geochemischer Forschungsprogramme in Österreich und den Nachbarländern.

Die endgültige Gesamtdokumentation der bundesweiten Bachsedimentgeochemie ist in einem gesonderten Band der GBA-Reihe „Archiv für Lagerstättenforschung“ für das Jahr 2009 geplant.



VORTRÄGE



The Future of Geochemistry at the Geological Surveys

CLEMENS REIMANN*)

In many European countries adequate regional geochemical surveys, based on regionally appropriate sample material (most often stream sediments), often collected at a high sample density, have been completed. The question whether there is anything left to do for geochemists at Geological Surveys may thus appear justified.

Regional geochemical surveys have often been the driving force behind new analytical developments, be it for better detection limits or additional elements. Some recent geochemical surveys have tested the limits of regional geochemistry in terms of required sample density and sample materials and combinations thereof. In a way one can today categorize the classical geochemical surveys as a learning exercise: only now do we really understand how to approach regional geochemistry and only very recently do we have sufficient techniques at hand to produce really good data sets – at all scales.

At the same time there are two major political developments that have an important impact on the tasks of geochemists in Geological Surveys:

- globalisation, and
- urbanisation.

At many surveys regional geochemistry has until quite recently been focused on national scale or local mineral resources related studies. Today data are needed on the continental scale and on a very local and detailed scale in areas where people live. Examples for such data are the recently published „Geochemical Atlas of Europe“ at the continental scale and a variety of urban geochemistry projects that have delivered important data for city administrators at the local scale. Environmental issues play a much more important role than previously and the analytical programs need to be modified accordingly. Mineral resources are also regaining importance with increasing raw material prices, competition for mineral resources between developed and developing societies and the slowly raising political awareness of the long term consequences of the fact that the Earth's resources are limited and often come from rather unstable areas of the planet.

Multi-element geochemistry has had its stronghold in Geological Surveys for more than 40 years. Geological Survey laboratories were at the forefront of developing analytical techniques for inorganic analyses and improving detection limits. Due to the costs of funding of laboratories and the ever increasing prices of the equipment Geological Surveys world-wide are losing this competitive edge. For example, the multicollector ICP-MS allows to study many new and exciting isotope systems. Geological Surveys are for the first time hardly involved in the development, although such data sets would be certainly needed at a regional scale as well as for pure research applications. During the last 10 years multi-media geochemistry has played an important role in regional geochemistry. It could be demonstrated, that to understand the geochemical processes at the earth's surface, directly comparable data on the regional geochemistry of a variety of materials, representing different parts of the ecosystem, are required. Furthermore the importance of scale for the interpretation of geochemical patterns has been recognized. Many of the existing old datasets are no longer suitable to answer the emerging new questions. Examples from countries where already both, old and new regional data sets exist (e.g., Germany, N-Ireland), highlight this aspect.

New geochemical data are thus still needed at different scales: continental, national and local for a variety of different purposes and, most importantly, for a variety of sample materials, preferably collected for direct comparison. Only now, using the new analytical techniques, are we able to get good, reliable data for many important elements. Geological Surveys have a unique opportunity to become national data base centers for environmental data. Universities and contract research organisations do neither work at all scales nor can they guarantee the long term availability of their data. More and better multi-element and multi-media data at all scales, supporting the understanding of processes controlling the transport of substances between lithosphere, pedosphere, hydrosphere, biosphere and atmosphere, and their fate, are urgently needed. Modern geochemical data play also an important role in the emerging field of forensic geochemistry, e.g. tracing the origin of food.

Geosciences link ultimately with many human health (and safety) issues. Close cooperation with biologists, soil scientists, toxicologists, epidemiologists and medical researchers will be needed for future work. Both, continental and urban scale, are ultimately linked via human health issues. Medical Geology may provide an important vehicle to better sell the importance of regional geochemistry to politicians and the general public.

*) Chairman, EuroGeoSurveys Geochemistry Working Group, Norges geologiske undersøkelse (NGU), N 7491 Trondheim. clemens.reimann@ngu.no.



Die systematische Bach- und Flusssedimentgeochemie Österreichs – Gesamtübersicht, Auswertungsschritte und Nutzungsperspektiven

HERBERT PIRKL^{*)}, PETER KLEIN^{**)}, ALBERT SCHEDL^{**)} & SEBASTIAN PFLEIDERER^{**)}

Mit Ende des Jahres 2008 wird das systematische Beprobungs- und Analytikprogramm der Bach- und Flusssedimentgeochemie/Kornfraktion <0,18mm abgeschlossen werden. Ein Programm, das vor 30 Jahren im Sommer 1978 gestartet wurde – 30 Jahre, das heißt: eine Generation Geologen und Geochemiker, mehrere Generationen chemisch, analytischer Geräte und die Phase der rasanten Entwicklung der Computertechnologie – trotzdem ist es gelungen, für das gesamte Bundesgebiet ein plausibles, vergleichbares und umsetzbares Ergebnis zu erarbeiten. Das Programm wurde in zwei Hauptphasen durchgeführt:

„Geochemischer Atlas“ – Zentralalpen und Böhmisches Massiv (siehe Abb. 1)	Probepunkte: 29717 Dichte der Probenahme ca. 1–0,8 Probepunkte pro km ²	Vollaufschlussanalytik von Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, K, P, Ti; Ag, As, Ba, Be, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr
„Bundesländerprojekte“ (siehe Abb.2)	Probepunkte: 4735 Dichte der Probenahme ca. 1 Probepunkt pro 10 km ²	Vollaufschlussanalytik von allen Parametern des „Geochemischen Atlas“ und zusätzlich: Si; Cd, Cl, F, Hg, Li, S, Se

Programmträger der Phase „Geochemischer Atlas“ waren die Geologische Bundesanstalt und Prospektionsfirmen (VOEST-ALPINE, Bleiberberger Bergwerksunion). Die gesamte Analytik wurde durch das Geotechnische Institut Arsenal/Arsenal Research ausgeführt. Joanneum Research war einige Zeit in Datendokumentation und Auswertungsschritten involviert.

Die „Bundesländerprojekte“ waren unterschiedlich strukturiert - Hauptträger waren dabei Arsenal Research und die Geologische Bundesanstalt; das Büro Pirkel hielt die Kompetenz für Probenahme und Dateninterpretation in dieser Phase aufrecht. In den letzten Jahren der Programmdurchführung wurde die Analytikkapazität von Arsenal Research durch das Austrian Research Center Seibersdorf übernommen und die Analytik dort fertiggestellt. Während der gesamten dreißigjährigen Programmphase hatte die Geologische Bundesanstalt die zentralen Aufgaben der Fachkoordination, der Programmsteuerung und Dokumentation.

Als Gesamtdokumentation ist geplant, alle Elementergebnisse in Atlasform (43 Übersichtsdarstellungen) im Rahmen eines Schwerpunktbandes der Reihe Archiv für Lagerstättenforschung der Geologischen Bundesanstalt im Laufe 2009 gedruckt vorzulegen (eine Beispieldarstellung siehe Abb. 3).

Obwohl ursprünglich als rohstoffgeologische Basis konzipiert, wurden in den letzten Jahren Daten der Bach- und Flusssedimentgeochemie zunehmend für die regionale Interpretation umweltgeochemischer Fragestellungen herangezogen. Bereits erprobte Einsatzmöglichkeiten und potentielle Nutzungen bestehen in folgenden Fachbereichen:

- Ableitung von regionalen oder kleinregionalen, geogenen Hintergrundwerten für Fragen der Wassergüte in Grundwasser- und Gewässereinzugsgebieten, sowie Fragen des Bodenzustands und der Abfallwirtschaft
- Eingrenzung und Bewertung anthropogener Einflüsse auf verschiedene Umweltmedien
- Charakterisierung von Umwelteinflüssen ehemaliger Bergbaueinrichtungen - Bewertungsbasis für die Umsetzung der EU- Mine Waste Directive
- Auswertung und Interpretation von Spurenelementverteilungen für geomedizinische Fragestellungen.
- Ableitung von Modellen für Spezialfragestellungen (z.B. potentielles Boden-Versauerungsrisiko, potentielle Austragsrisiken für Spurenelemente; siehe z.B. Abb. 4).

^{*)} GeoÖko, Genthgasse 17/1/6, A 1180 Wien.
herbert.pirkel@chello.at

^{**)} Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, A 1030 Wien.
albert.schedl@geologie.ac.at; sebastian.pfleiderer@geologie.ac.at

Die Daten der Bach- und Flusssedimentgeochemie sind in Datenbanken erfasst und innerhalb der Geologischen Bundesanstalt Teil einer umfassenden Datenbankstruktur (Bergbau-/Haldenkataster, mineralogisch-mikrochemische Untersuchungen, Gesteinsgeochemie, Bodengeochemie, Hydrogeochemie). In Hinkunft ist es damit möglich, die kleinregional sich überlagernden Informationen verschiedenster Umweltmedien systematisch zu vergleichen und zu interpretieren.

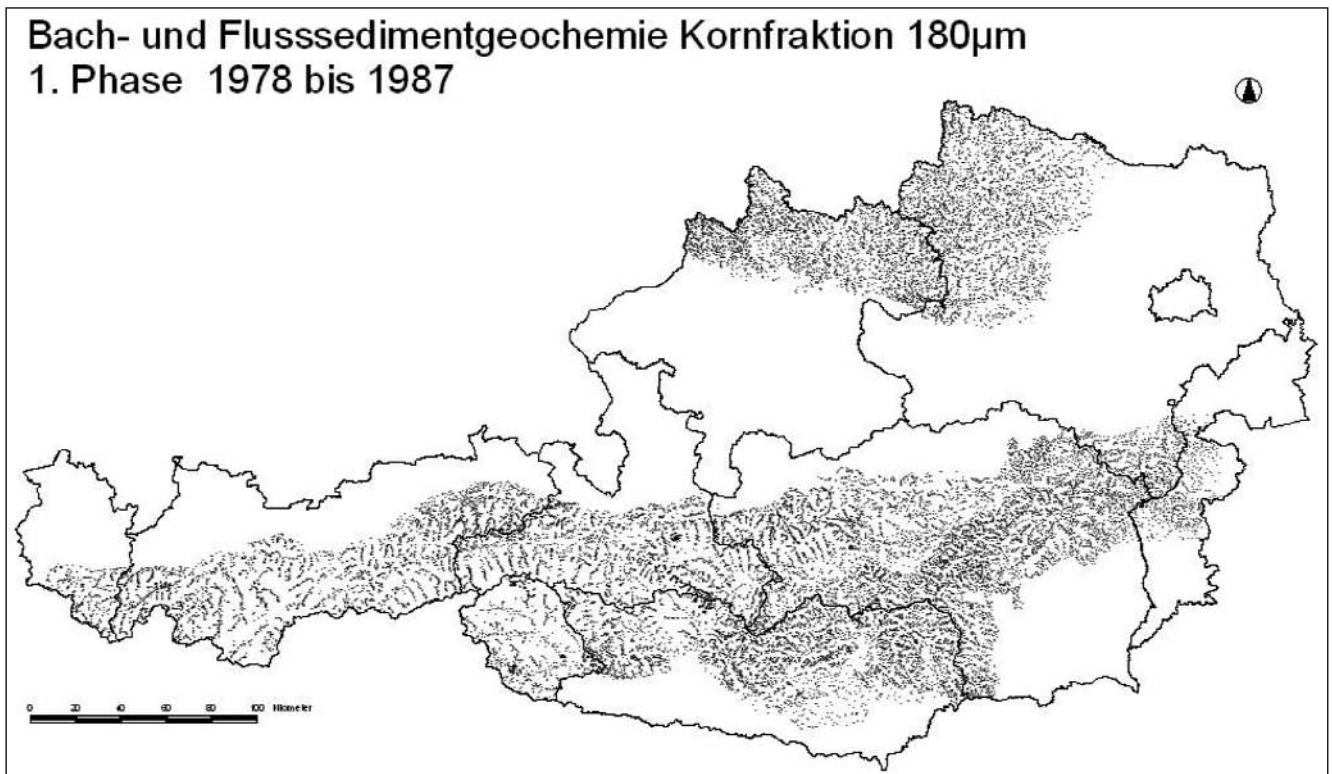


Abb. 1.
Lage der Probenpunkte „Geochemischer Atlas“ (Zentralalpen und Böhmisches Masse).

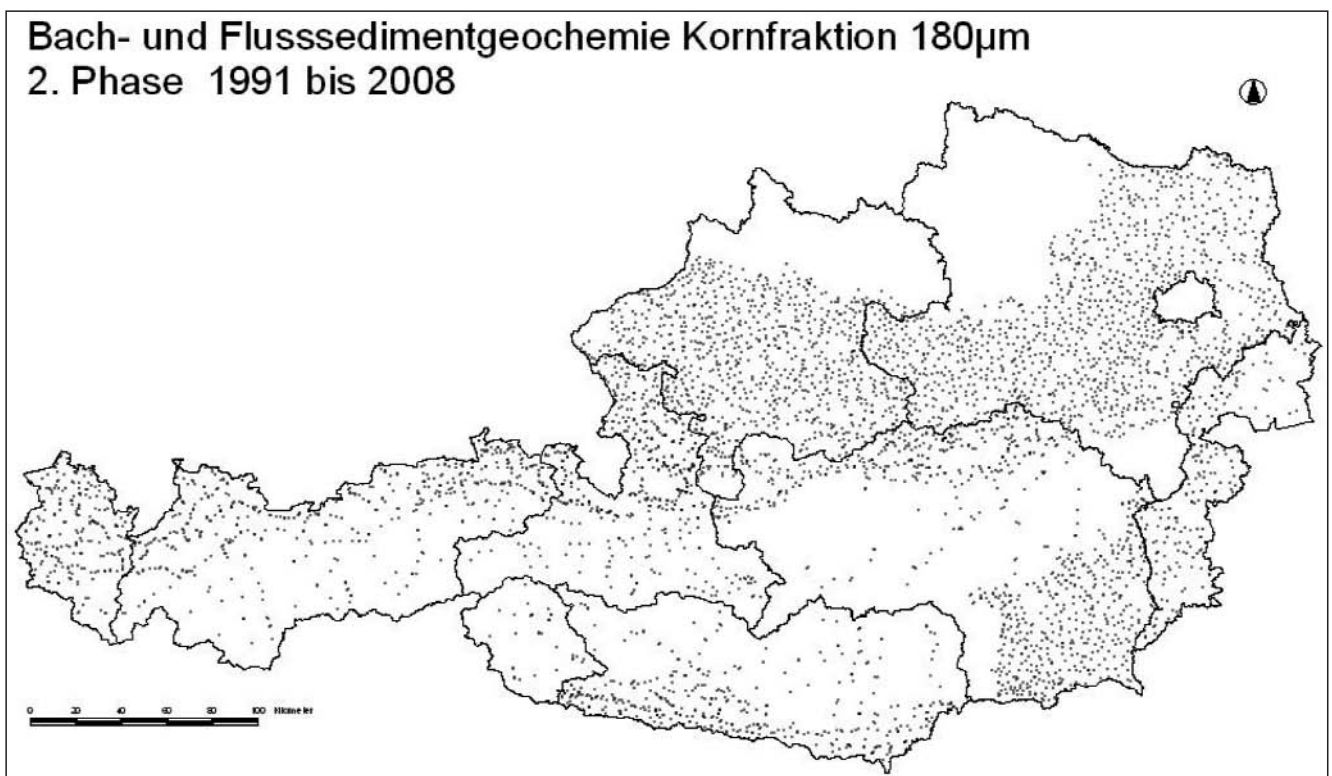


Abb. 2.
Lage der Probenpunkte „Bundesländerprojekte“.

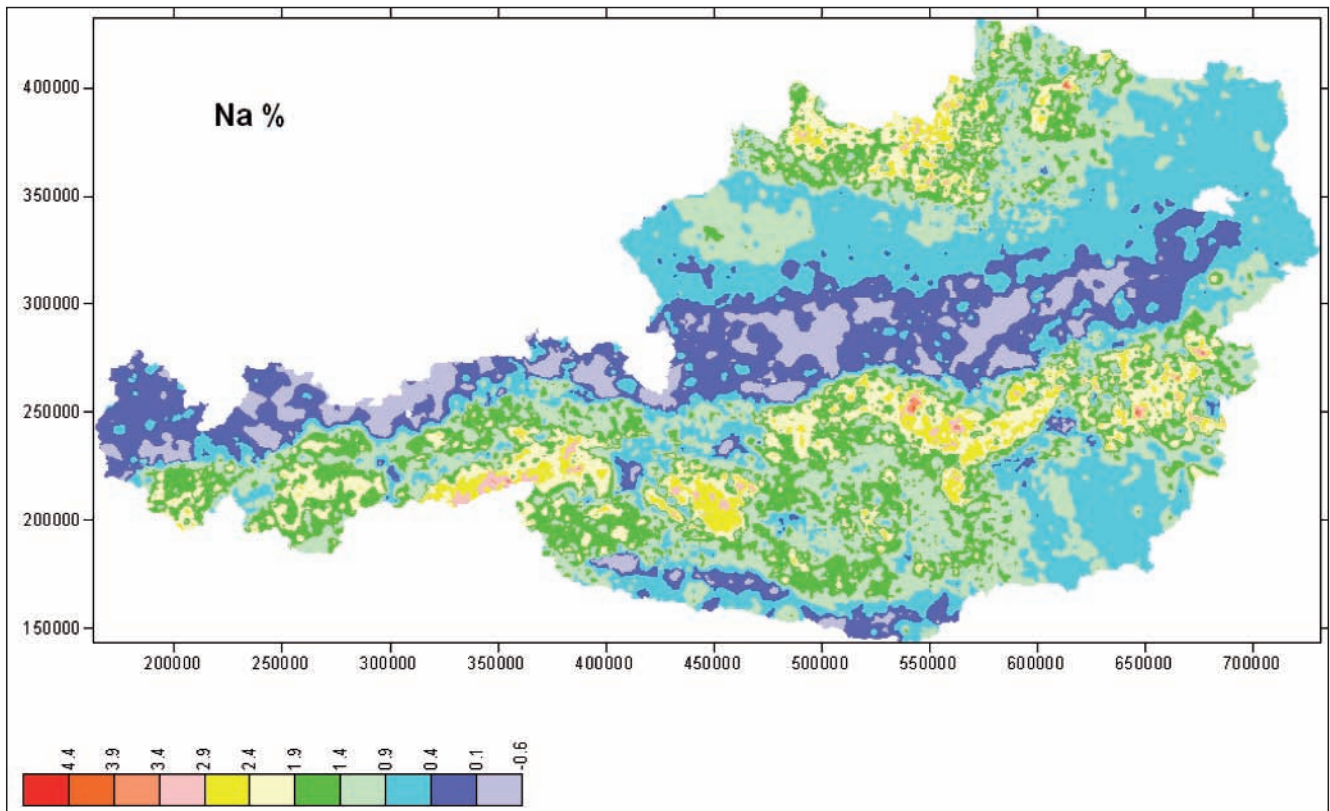


Abb. 3. Beispieldarstellung Bach- und flusssedimentgeochemie (Kornfraktion <math><180\mu\text{m}</math>, Natrium %, flächeninterpoliert).

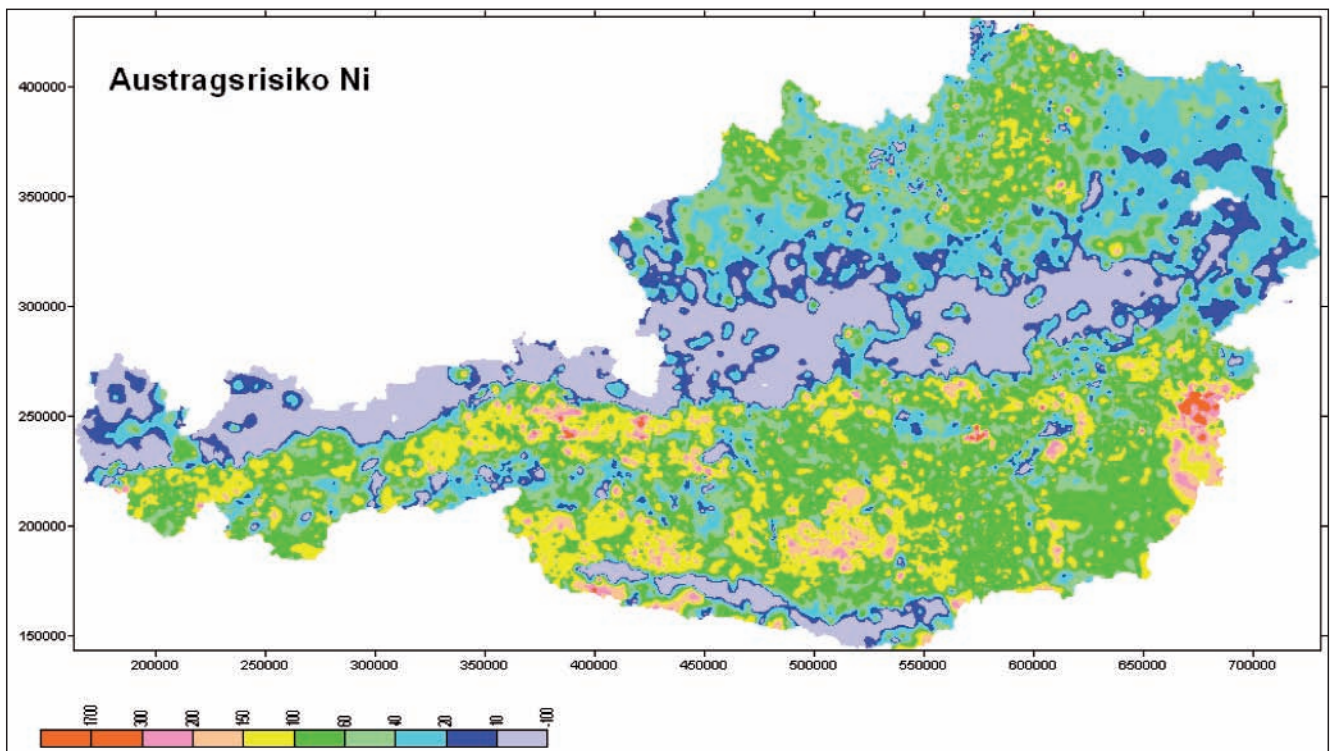


Abb. 4. Beispieldarstellung Bach- und flusssedimentgeochemie (Kornfraktion <math><180\mu\text{m}</math>). Modellbildungen; potentielles Austragsrisiko von Nickel abgeschätzt über die Formel
$$\left(\frac{\text{Al}+\text{Fe}+\text{Mn}}{\text{Ca}+\text{Mg}+\text{K}}\right) \times \text{Ni}$$

Geochemischer Atlas von Deutschland

MANFRED BIRKE^{*)}, UWE RAUCH^{**)}, HELMUT RASCHKA^{***)}

Die Kenntnis des stofflichen Zustandes unserer Lebenssphäre und ihrer Veränderungen ist die grundlegende Voraussetzung für die zielgerichtete Inanspruchnahme und die nachhaltige Nutzung unseres Lebensraumes sowie für die prognostische Vorhersage und die Bewertung der durch diese Inanspruchnahme entstehenden „planmäßigen“ und spontanen Veränderungen.

Der neue Geochemische Atlas von Deutschland hat das Ziel, flächendeckend für das gesamte Staatsgebiet eine zusammenfassende Information über die regionale Verteilung von anorganischen und organischen Schadstoffen und Parametern in Bachsedimenten und Oberflächenwässern zu liefern und den Istzustand zu erfassen. Insgesamt wurden 946 Bachsediment- und Wasserproben durch Nasssiebung im Gelände in Anlehnung an das IGCP-Projekt 259 International Geochemical Mapping und das FOREGS Geochemical Mapping Project mit einer Belegungsdichte von 1 Probe/380 km² entnommen. In den Oberflächenwässern wurden insgesamt 75 Parameter gemessen; in den Bachsedimenten wurden 8 organische (MKW, PCB, PAK, AOX, TC, TOC, PCDD, PCDF) und 53 anorganische Parameter analysiert. Die flächendeckenden geochemischen Verteilungskarten wurden als Isoflächenkarten dargestellt (Abb. 1). Für die Bewertung anthropogener Kontaminationen oder natürlicher bzw. geogen bedingter Gehaltserhöhungen wurden die geochemischen Hintergrundgehalte ermittelt, die auch für die Bilanzierung von Stoffeinträgen genutzt werden können (Tab. 1, 2). Anthropogene Schadstoffassoziationen lassen sich mittels multivariater statistischer Verfahren (Hauptkomponentenanalyse, Clusteranalyse) von geogen/natürlich bedingten Elementassoziationen unterscheiden (Abb. 2). Mit den Ergebnissen kann die Wirkung möglicher landschaftsgeochemischer Faktoren nachgewiesen und die zukünftigen Veränderungen des Oberflächenmilieus beurteilt werden.

Die Elementverteilung in Oberflächenwässern und Bachsedimenten zeigt Abhängigkeiten von der geologischen Situation (petrographische Zusammensetzung und geochemische Spezialisierung der Gesteine in großräumigen, geotektonischen Provinzen, Auftreten von Mineralisationen und Bruchstrukturen, Ausdehnung der jüngsten Vergletscherungen in der Weichselkaltzeit), von den geochemischen Landschaften und der Intensität der Bodennutzung (Abb. 1), d.h. der anthropogenen

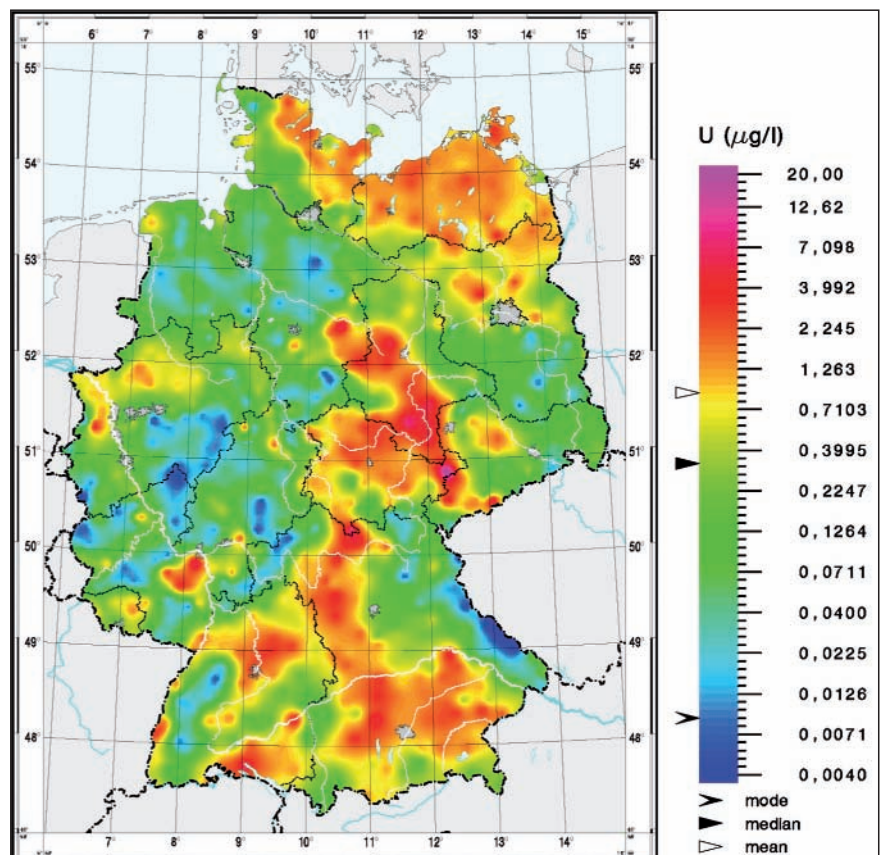


Abb. 1.
Uranverteilung in den Oberflächenwässern.

^{*)} Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Stilleweg 2, D 30655 Hannover.
manfred.birke@bgr.de.

^{**)} Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Dienstbereich Berlin, Wilhelmstrasse 25–30, D 13593 Berlin.
uwe.rauch@bgr.de.

^{***)} Lahriede 17, D 30916 Hannover.

Beeinflussung infolge von Stoffzufuhr und -abfuhr durch feste, flüssige und gasförmige Abprodukte (Industrieemissionen, Bergbaufolgeschäden, Haldenabflüsse, Industrie- und Ballungsräume, Landwirtschaft u.a.). In den traditionellen Bergbaugebieten ist das natürliche geochemische Grundgebote durch Förderung, Erztransport, Aufbereitung und z.T. auch Verhüttung so stark technogen verändert worden, dass sich in den Bachsedimenten anthropogene Dispersionsströme z.T. eindeutig nachweisen und zuordnen lassen.

Die Verteilungsgesetzmäßigkeiten der Elemente und Parameter werden durch äußere und innere Migrationsfaktoren beeinflusst. Äußere Migrationsfaktoren steuern die Dispersion oder Konzentration von Elementen oder Schadstoffen

und bestimmen das geochemische Grundangebot eines Untersuchungsgebietes. Zu den wichtigsten dieser Faktoren zählen Relief, hydrologische Bedingungen, Chemismus der Grund- und Oberflächenwässer, Vegetation, anthropogene Beeinflussung, Klima geologischer Bau, natürliche Elementkonzentrationen in Form von Mineralisationen, strukturelle und tektonische Merkmale, Gesteinschemismus, metallogenetische Besonderheiten sowie Mächtigkeit und Genese quartärer Ablagerungen.

Im Gegensatz dazu prägen die inneren Migrationsfaktoren im Zusammenhang mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Atome und Moleküle das Migrationsverhalten (Elementbindung) und die Intensität der Elementmigration in den unterschiedlichen Untersuchungsmedien.

Die Probleme elementspezifischer Besonderheiten werden durch die komplexe und mit Hilfe von multivariaten statistischen Verfahren durchgeführte Auswertung des gesamten bestimmten Elementspektrums (Haupt- und Spurenelemente, pH, spezifische elektrische Leitfähigkeit, organische Schadstoffe und Summenparameter) weitgehend aufgehoben. Es ist möglich, über die Faktor- oder Hauptkomponentenanalyse Elementassoziationen sowie deren Verteilungsgesetzmäßigkeiten zu ermitteln und im Hinblick auf ihre Ursachen zu interpretieren (Abb. 2). Gleichzeitig ermöglicht die Clusteranalyse, regionale und lokale geochemische Untergründe zu bestimmen sowie flächenhafte unterschiedlich verursachte Stoffakkumulationen abzugrenzen.

Der Vergleich der Hintergrundwerte für den alten (80.000 Proben BRD) und neuen Geochemischen Atlas (946 Wasser- und Bachsedimentproben) von Deutschland zeigt, dass nur mit annähernd 1 % der Proben die Hintergrundgehalte für die Schwermetalle in Deutschland bestätigt und z.T. spezifiziert wurden. Dies belegt die hohe Aussagefähigkeit dieser Methode bei einem effizienten Probenahme- und Bearbeitungs- bzw. Auswertungsansatz. Im Vergleich

Tabelle 2.

Geochemische Untergrundgehalte ausgewählter Schwermetalle und organischer Parameter in den Bachsedimenten Deutschlands (in mg/kg).

Parameter	Geochemischer Atlas BRD (FAUTH et al., 1985)	Geochemischer Atlas Deutschland (BIRKE et al., 2006)	
	Median	Geochemischer Untergrundgehalt	Median
Cd	0,60	0,35	0,40
Cr	54,0	74,0	69,5
Cu	8,9	10,8	16,1
F _{Sed.}	25,0	< 50	360
Hg ¹	-	60	70
Ni	21,0	17,6	22,7
Pb	24,0	16,0	26,5
Zn	52,0	50,0	92,8
U	0,4	2,62	2,52
C _{org.} ²	-	2,30	2,90
AOX	-	31	31
MKW	-	19	37
PAK	-	< 0,15	0,51

Tabelle 1.

Geochemische Untergrundgehalte ausgewählter Schwermetalle und organischer Summenparameter in den Oberflächenwässern Deutschlands (in µg/l).

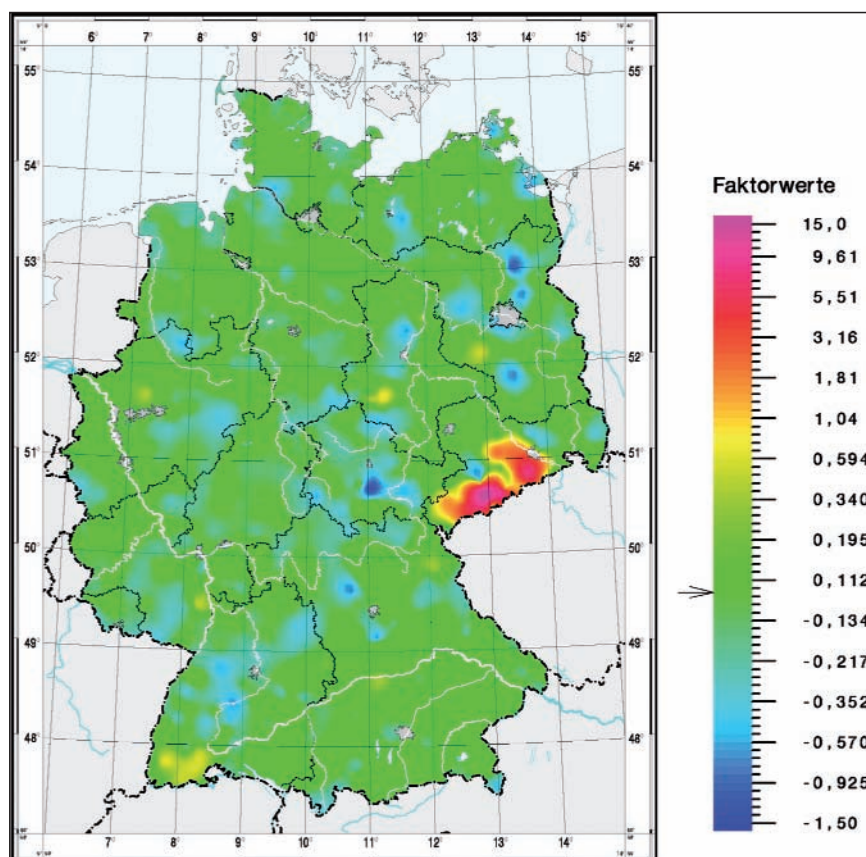
Parameter	Hintergrundgehalt (LAWA, 1998)		Geochemischer Atlas (BIRKE et al., 2006)	
	Wasser, gesamt	Schwankungsbereich	Geochemischer Untergrundgehalt	Median
Cd	0,018	0,009 - 0,036	0,008	0,02
Cr	1,5	1,3 - 5,0	0,19	0,26
Cu	1,0	0,5 - 2,0	0,68	1,03
Hg	0,01	0,005 - 0,02	< 0,01	< 0,01
Ni	1,1	0,6 - 2,2	2,13	3,39
Pb	0,83	0,4 - 1,7	< 0,005	0,11
Zn	3,5	1,8 - 7,0	0,47	3,0
U	-	-	0,009	0,33
AOX	-	-	< 10	14,0
DOC ¹	-	-	0,80	4,20

zu den geochemischen Erhebungen in den achtziger Jahren (FAUTH et al., 1985; RENTZSCH et al. 1990; BIRKE et al. 1995) wurde das anorganische Parameterspektrum ganz erheblich erweitert, insbesondere in den Oberflächenwässern. Die Einbeziehung von organischen Summen- und Schadstoffparametern hat die komplexe Aussagefähigkeit der Daten entscheidend erhöht. Erstmals wurden in Deutschland alle Bundesländer flächendeckend in die Untersuchungen einbezogen.

Eine Zunahme der Versauerung der Oberflächenwässer konnte nicht festgestellt werden. Die Hintergrundwerte des pH-Wertes liegen zwischen 1985 und 1999 unverändert bei 7,6.

Insbesondere für die Konzentration von Uran und weniger anderer Metalle ist eine geringfügige Erhöhung der Hintergrundgehalte für 1999 im Oberflächenwasser (Abb. 1) zu verzeichnen, die neben anthropogenen Ursachen (z.B. Düngemittelsatz in der Landwirtschaft) auch im Zusammenhang mit dem Einsatz modernerer analyti-

Abb. 2.
 Faktorwertverteilung des Faktors W-In-As-Sn-Bi-Ta-F in den Bachsedimenten (Mineralisationsfaktor)



schers Verfahren zu betrachten ist. Die höhere Nachweisempfindlichkeit führt zu einer verbesserten quantitativen Spezifizierung der Hintergrundwerte (deutliche Abnahme) für bedeutende umweltrelevante Schwermetalle (z.B. Cadmium und Blei), die nicht nur aus dem Rückgang der Schadstoffemissionen nach 1990 in Deutschland resultieren. Die Verringerung des Hintergrundgehaltes für Zink im Oberflächenwasser von 1985 (9,0 µg Zn/l) bis 1999 (3,0 µg Zn/l) auf ein Drittel bestätigt den Trend zur Reduzierung des Schadstoffeintrags in die Oberflächenwässer. Allerdings weist die deutliche Zunahme der Hintergrundwerte zwischen 1985 und 1999 für Kupfer (1,8-facher Anstieg), Uran (6,3-facher Anstieg) und Zink (1,8-facher Anstieg) in den Bachsedimenten auf noch vorhandene anthropogene Einflussfaktoren hin, die sich bei der Aufklärung und Interpretation der entsprechenden Elementverteilungen in den Oberflächenwässern bestätigen.

Die Komplexität der Untersuchungen gewährleistet sowohl eine multivalente Nutzung der Ergebnisse als auch die quantitative Trennung von geogenen und anthropogenen Einflüssen.

Die Auswertung in Form von Einzel- und Multielementkarten (Abb. 2) liefert die wissenschaftlichen Grundlagen für weitere lokale und regionale umweltgeochemische Nachuntersuchungen und Bestandsaufnahmen in den einzelnen Ländern sowie für Begutachtungsarbeiten und Beratungsaufgaben, die für Auftraggeber aus den Ministerien sowie Bundes- und Landesverwaltungen und der Wirtschaft durchgeführt werden. Die Ergebnisse können für länderübergreifende und regionale Spezialauswertungen (z.B. Geomedizin, Georisiko) sowie für die Bewertung grenzüberschreitender und überregionaler Umweltfragen genutzt werden.

Das Endprodukt ist die Analyse des ermittelten Zustandes, aus der gesetzlich vorgeschriebene Maßnahmen abgeleitet werden können. Geochemische Karten, denen eine qualitätsgesicherte hochwertige Datenbank zugrunde liegt, sind für die Gesellschaft, die Industrie und die Wissenschaft von weit reichender Bedeutung. Die Gehalte chemischer Stoffe in landwirtschaftlich genutzten Böden, Trinkwasser und Pflanzen der Nahrungskette sind wesentliche Parameter für die Bewertung der Unbedenklichkeit der Umwelt und für das Wohlergehen und die Gesundheit von Tier und Mensch. Die geochemischen Datensätze und Karten können multivalent genutzt werden (Geologische Erkundung, Umweltschutz und Landnutzungsplanung, Risikoanalyse von Stoffkreisläufen, nachhaltiges Langzeitmanagement von Umwelt- und Mineralressourcen, Gesundheitsfürsorge, Langzeit-Monitoring an Musterstandorten, Festlegung von gesetzlichen Regelwerken, Einschätzung und Sicherung von Oberflächen-, Grund- und Trinkwasserqualität, Einbindung der Ergebnisse in europäische und internationale Aktivitäten und Programme).

Literatur

- BIRKE, M., RASCHKA, H. & RAUCH, U. (1995): Regionale Oberflächengeochemie. Eine Methode zur umweltgeochemischen Übersichtsaufnahme. – Z. f. Angew. Geologie, 41/1, 10–20.
- BIRKE, M.; RAUCH, U.; RASCHKA, H. u. a. (2006): Geochemischer Atlas Bundesrepublik Deutschland – Verteilung anorganischer und organischer Parameter in Oberflächenwässern und Bachsedimenten. – 641 S., unveröff. Vorabexemplar,
- BIRKE, M., RAUCH, U. & RENTZSCH, J. (1995): Environmental Results of a Regional Geochemical Survey in Eastern Germany. – Geol. Jahrbuch, Reihe D, 94, S. 35, Stuttgart (Schweizerbart).
- FAUTH, H., HINDEL, R., SIEWERS, U. & ZINNER, J. (1985): Geochemischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. – Stuttgart (Schweizerbart).
- LAWA (LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER) (1998): Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland – Chemische Gewässergüteklassifikation. – Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Berlin.
- RENTZSCH, J., BIRKE, M. & RAUCH, U. (1990): Zusammenfassende Auswertung der geochemischen Prospektion. – In: RÖLLIG G. u. a.: Vergleichende Bewertung der Rohstoffführung in den Grundgebirgseinheiten im Südtteil der DDR. – Zentrales Geologisches Institut, Berlin, Bericht.

Experimental Geochemical Map of Croatia and Slovenia

ROBERT ŠAJN^{*)}, JOSIP HALAMIĆ^{**)}, ZORAN PEH^{**)}, LIDIJA GALOVIĆ^{**)} & AJKA ŠORŠA^{**)}

The experimental geochemical map of Croatia and Slovenia is produced as a result of successful international cooperation in the field of environmental geochemistry. Regarding the fact that strategy and methodology in producing the national geochemical maps have so far much in common it was decided to produce the joint geochemical map that would explain the regional geochemical trends in a more comprehensive way.

The joint investigation was grounded on 2,346 analyses of soils sampled at 2,329 locations in the 5 × 5 km grid on the territory of Croatia with finer sampling pattern applied to the areas of the national parks. On the Slovenian territory 819 analyses were made from the basic 5 × 5 km sampling grid, or 25 × 25 km, and 2,349 analyses from 1,983 locations from the finer grid, particularly in the urban areas, and areas of former mining and smelting industry.

The methodology of sampling, sample preparation and analysis was in both cases in accordance with IGCP and FOREGS recommendations. The research work included 5,514 analyses from 5,134 sampling locations. For the purpose of evaluating the associations between chemical elements the cluster and R-type factor analysis were used. The correlation coefficient (*r*) was selected as a measure of association between elements. Normality of variable distributions was tested both by statistical tests and visual inspection of histograms. A set of 26 elements was selected for further treatment: Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, As, Ba, Cd, Cr, Cu, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Sc, Sn, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr and Hg. Other elements were omitted from further consideration because

- 1) number of analyses was insufficient for successful handling,
- 2) most of the results were under the detection limit, and
- 3) some elements failed to establish logical associations (low communalities) in factor analysis.

The factor analysis reduced the initial number of 26 chemical In order to interpret the geochemical maps as correctly as possible we used the method of universal kriging with linear variogram and linear drift. The concentrations of analyzed elements on the sampling site were interpolated in the basic cell 2,5 × 2,5 km. The individual grid data are influenced by the 128 closest values from eight sectors in a regular octagonal pattern.

The main chemical association brings together the high contents of Fe, Ni, Cr, Sc, V, Mn, Al and Cu, distinguishing the areas covered by Paleogene and Cretaceous flysch sediments, and to a lesser degree the areas outcropped by Neogenic postorogenic sedimentary formations as well as by metamorphic rocks of the Pohorje Mt. and its surroundings area. The next geochemical association (Nb, La, Th, As, Y, Zr) is characteristic for brown carbonate soils, or terra rossa on carbonate platforms, as well as for the areas of eastern Slavonia. Geochemical association correlating Ba, K and Na is typical for areas covered by igneous rocks. In the Pannonian part of Croatia the higher concentrations of these elements are related to the sedimentary rocks originated mostly through the weathering of igneous rocks. The combination of Ca, Sr, Mg and P is most poorly differentiated. Generally, these elements are associated either with rendzinas and similar soil types in the mountainous areas or, again, with the carbonate contents in immature alluvial soils in the Sava and Drava river valleys.

Geochemical association of Pb, Zn, Hg and Cd represents a typical heavy metal association originated either as a consequence of natural erosion of ore-bearing rocks or mining activity and smelting industry in the past. Their highest concentrations can be found in Slovenia in the vicinity of mines and metallurgic centers (Idrija, Mežica, Litija, Jesenice and Celje). Mining activity left its traces as well, which is reflected in the higher concentrations of heavy metals in recent sediments of the Sava and Drava rivers. Increased values in the areas of Gorski kotar, Velebit and Dalmatia derive their origin mostly from atmospheric deposition.

^{*)} Geološki zavod Slovenije, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenija.
robert.sajn@geo-zs.si

^{**)} Hrvatski geološki institut, Sachsova 2, 10000 Zagreb, Hrvatska.
josip.halamic@hgi-cgs.hr

Geochemische Kartierung in Kroatien – Heutiger Stand

JOSIP HALAMIĆ^{*)}, AJKA ŠORŠA^{*)} & ZORAN PEH^{*)}

Die systematische geochemische Kartierung Kroatiens wurde am Ende der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts begonnen. Vor dieser Zeit wurden nur vereinzelt geochemische Prospektionen mit dem Ziel der Entdeckung verschiedener Erzlagerstätten durchgeführt.

Ein Hauptziel einer solchen systematischen Kartierung ist der Aufbau einer kohärenten geochemischen Datenbank von höchster Qualität, die Informationen über die Elementkonzentrationen in Böden (Humus und Boden s.s.), den Bachsedimenten, den Überflutungssedimenten, den Terrassensedimenten, den Gesteinen und den Wässern (Oberflächenwasser und Grundwasser) beinhalten wird. Diese Datenbank muss den Standards der globalen (vor allem der europäischen) geochemischen Datenbanken entsprechen.

Ein weiteres Ziel dieser Kartierung ist auch die Anfertigung der verschiedenen Raumverteilungskarten der chemischen Elemente in verschiedenen beprobten Medien (Geochemischer Atlas der Republik Kroatien). Diese Raumverteilungskarten dienen als Unterlage für weitere detaillierte Untersuchungen sowie für das Monitoring, vor allem für die Beobachtung des Verhältnisses zwischen der Erhaltung der Umweltreinheit und des menschlichen Einflusses auf die Umwelt.

Der geologische Untergrund, die verschiedenen Bodenbildungsprozesse sowie die chemisch-physikalische und geomorphologische Faktoren sind die Ursache für die Variabilität des geochemischen „backgrounds“. Diese Variabilität wird mit Hilfe der regionalen geochemischen Kartierung für die einzelne Elemente festgelegt. Von größter Wichtigkeit für die kontinuierliche Beobachtung und für das Monitoring des Einflusses der verschiedenen Faktoren auf die Umwelt ist die Kenntnis der Variabilität des geochemischen „backgrounds“ für die einzelne Elemente in den verschiedenen beprobten Medien.

Bis heute haben wir in Kroatien die geochemische Kartierung der Böden in einem regulären Beprobungsnetz von 5 × 5 km beendet. Dabei wurde die Fraktion <0,063 mm analysiert. Insgesamt wurde etwa 500 000 geochemische Daten produziert und elektronisch gespeichert. Der geochemische Atlas der Böden wird bis Ende des Jahres 2008 publiziert.

Parallel zu der Beprobung der Böden wurden auch die Bachsedimente in Gebietsarealen mit einer Beprobungsdichte von etwa einer Probe pro Quadratkilometer genommen. Mit solcher Art der Beprobung wurde ein Teil der slawonischen Gebirge erfasst (Psunj und Požeška gora) sowie Moslavačka gora, Medvednica und die Hrvatsko Zagorje im westlichen Teil Kroatiens. Die analytischen Daten werden zur Zeit bearbeitet. Zur Zeit kartieren wir die Bacheinzugsgebiete, wobei die Profile bis ein Meter Tiefe mittels Flachbohrungen beprobt werden. Die beprobten Medien sind Überflutungssedimente (floodplain sediments), Böden ausserhalb der Bachtäler, Bachsedimente sowie Humus (diese Methodik wurde auch bei der Anfertigung des Europäischen Geochemischen Atlases eingesetzt).

Auf internationaler Ebene wurde im Jahre 2006 das europäische Projekt der Anfertigung des geochemischen Atlases auf der Basis der Beprobung des Oberbodens (topsoil) und des Unterbodens (bottomsoil), der Bachsedimente, des Humus und der Oberflächengewässer zusammen mit den anderen 26 europäischen Ländern beendet. Zur Zeit arbeiten wir am Europäischen Geochemischen Atlas auf Basis der Analyse der Ackerböden und der Grasflächen. Die Mischproben (composite samples) werden bis zu einer Tiefe von 0,2 bzw. 0,1 Meter genommen. Außerdem wird auch an einem gemeinsamen Europäischen Geochemischen Atlas auf der Basis der chemischen Analysen der Trinkwässer gearbeitet.

Auf Basis der bilateralen Abkommen zwischen Slowenien und Österreich wird zur Zeit die geochemische Kartierung der Terrassensedimente (overbank sediments), der Überflutungssedimente (floodplain sediments) sowie der alluvialen Sedimente der Drave und Mur von deren Quellgebieten bis zur Mündung durchgeführt, mit dem Ziel der Feststellung des Grades der Belastung der Böden in den Flußtäälern insbesondere mit Rücksicht auf Gebiete mit intensivem Ackerbau.

Um die Daten im Grenzgebieten besser interpretieren und die Regionaltrends besser erfassen zu können, wurden die slowenische und kroatische geochemische Datenbanken zusammengeführt. Aus diesen Daten wird dann ein einheitlicher geochemischer Atlas produziert werden.

^{*)} Hrvatski geološki institut, Sachsova 2, 10000 Zagreb, Hrvatska.
josip.halamic@hgi-cgs.hr.

Multi-Scale Environmental Geochemical Mapping and Modelling in Hungary. Results, On-Going Efforts, and Prospects for Trans-Boundary Collaboration

GYOZO JORDAN^{*)}, UBUL FUGEDI^{*)}, LASZLO KUTI^{*)}

Geochemical Mapping in Hungary has been carried out by the Geological Institute of Hungary (MAFI) for over 20 years. One of the major results is the National Geochemical Atlas (Figure 1). The Atlas followed a catchment-based sampling strategy, the sample media was stream sediment for a multi-element survey covering the whole country, compiled between 1986 and 1989.

The Groundwater Geochemical Atlas of Hungary at scale 1:500,000 based on producing groundwater wells shows multi-element distributions for the whole country. Mapping was completed in 1999-2003.

As a follow-up of the National Geochemical Atlas, a nation-wide survey produced the 1:100,000 scale National Geochemical Maps of Source Areas. These maps are based on stream sediment samples and cover headwater areas in hilly regions. Mapping was completed in 1995-1998 (Figure 3).

Geochemical interpretation of maps enabled the identification of geochemical provinces (Figure 4), regional geochemical background values, and locations of anthropogenic contamination, including trans-boundary effects. An important aspect of our research is geochemical mapping and modelling across various spatial scales from local to regional scales (Figure 4).

Current activities focus on the interpretation of existing maps, follow-up geochemical mapping in Hungary and contribution to international projects. For example, identification of Geochemical Landscape Regions in Hungary studies the carbonate region in the middle of the country by means of detailed site investigations and analysis of soil. Involvement of the Geological Institute of Hungary in international project such as the Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Lands in Europe (GEMAS) and the Geochemical Mapping of Groundwater Quality in Europe. In general, contribution to geochemical mapping projects in the EU, in the Danube Basin and collaboration with neighbouring countries are high priorities of our geochemical research programme.

Another direction of geochemical research is geochemical modelling with emphasis on contamination (acid mine drainage, heavy metals) modelling in mining areas. This activity includes thermodynamic reaction and transport modelling of liquid (AMD) and solid (soil and sediment particles) phases at sources of mine waste rock and tailings dumps, and mine workings; natural contamination at mineralised areas; modelling along transport pathways, to the final receptors (receiving water bodies, floodplain sediments). Modelling activity also includes the development and

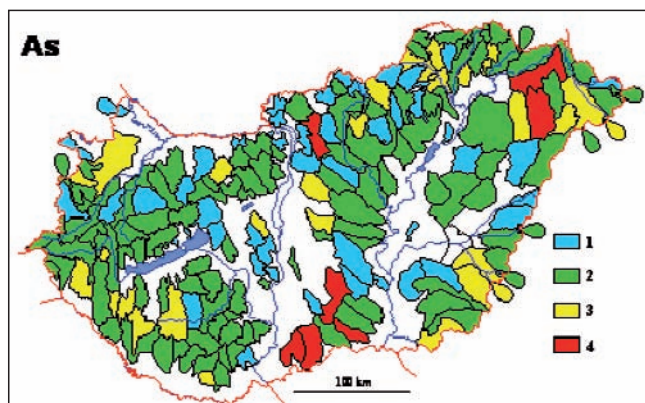


Figure 1. Geochemical Atlas of Hungary. Example: as in stream sediments.

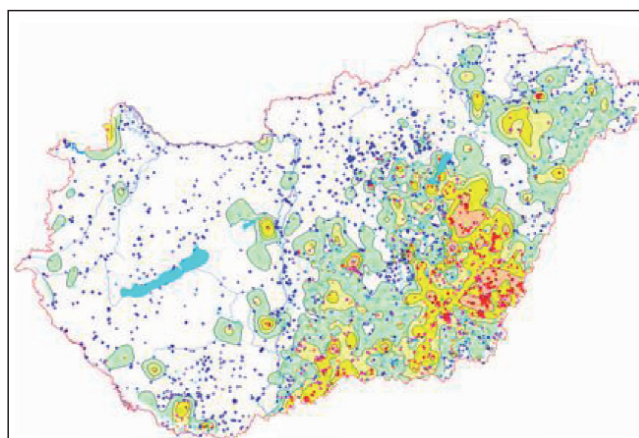
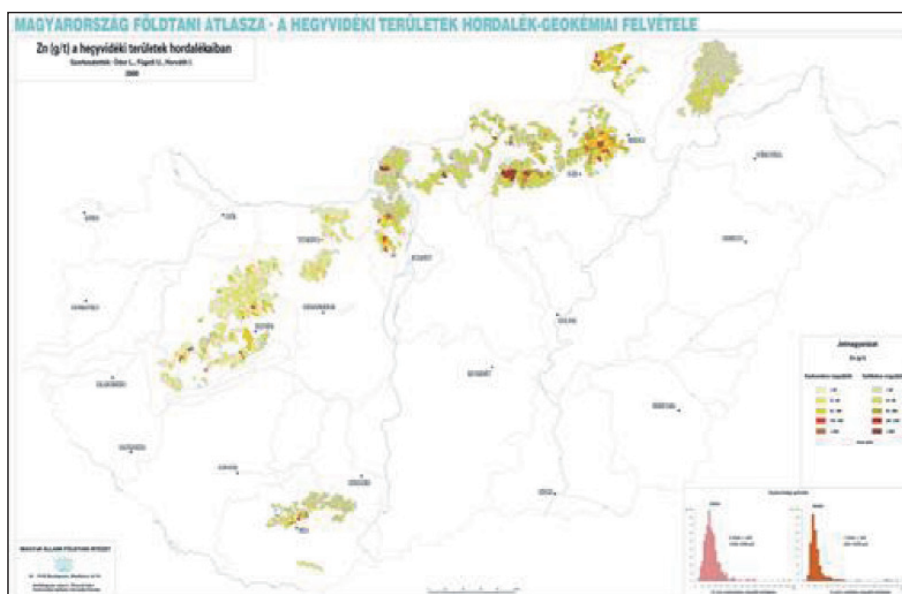


Figure 2. Groundwater Geochemical Atlas of Hungary. As in groundwater. Dots: sampled water wells; red dots: As above drinking water standards; blue dots: As below drinking water standards. Colour shading: green-yellow-orange shows increasing concentrations. Compare to Figure 1.

^{*)} Geological Institute of Hungary (MAFI), Stefania út 14, Budapest 1143, Hungary.

Figure 3.
Geochemical Maps of Source Areas in Hungary. Zn in sediments of headwater areas.
Colour shading: green-yellow-red shows increasing concentration.



application of landscape geochemical methods, time series analysis of water quality monitoring data by signal processing methods and geochemical studies in small catchments.

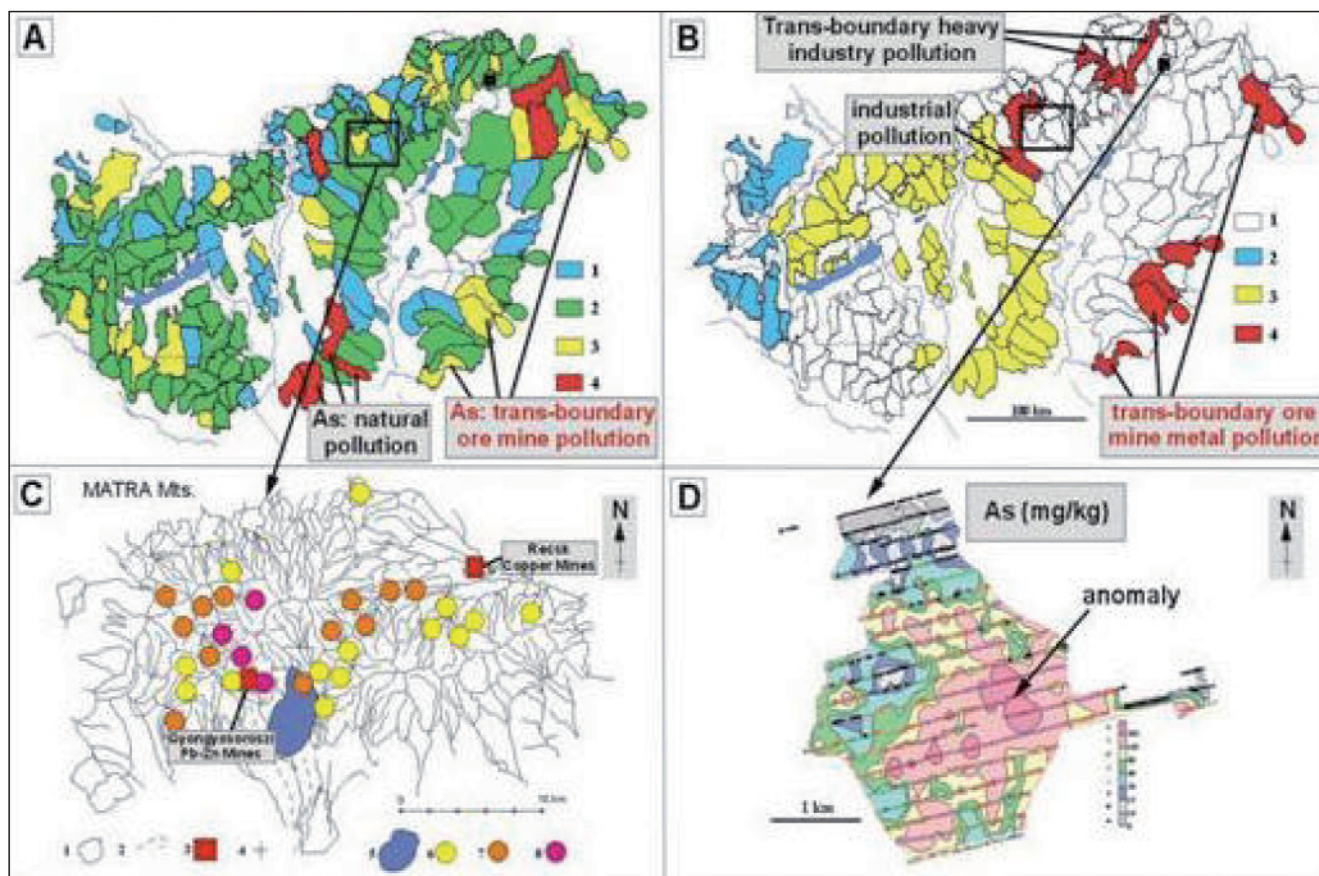
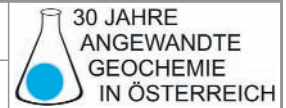


Figure 4.
Multi-scale environmental geochemical survey, an example in Hungary.
A) Regional survey: geochemical atlas of Hungary, As content in stream sediment.
B) Geochemical Atlas of Hungary, regional element associations in stream sediment based on Principal Components Analysis.
1: no association; 2: Co, Cr, Ni; 3: Ca, Mg, Sr, (and SO₄); 4: Ag, As, Au, Cu, Pb and Zn.
C) Combined anomaly map of the stream sediment survey based on Pb, Zn, As, Cu and Cd at mineralisations in the Matra Mts., Hungary.
: drainage basins; 2: location of the detailed investigations; 3: abandoned ore mines; 4: Asztagko Hill; 5: low-temperature hydrothermal mineralization zone; 6: poorly prospective; 7: prospective; 8: with proven ore mineralization or strongly prospective.
D) High-resolution geochemical survey at mineralizations. Natural As anomaly at the Korom Hill, Hungary.
Sample locations along transects are shown.



Soil Protection and Small Flotation Dumps in Former Mining Areas

NELE SCHUWIRTH*) & THILO HOFMANN*)

Introduction

One of the problems for risk assessment of the soil-groundwater transfer today in Germany is that there is no legally effective guideline for choosing proper leaching/extraction tests or in-situ sampling techniques. In the past a wide range of leaching tests has been developed for different problems. The difficulty is to decide, which method should be used to answer which question. This decision depends on the contaminants as well as on the soil type and local conditions. The most suitable method has to be chosen in each individual case. In a project funded by regional authorities of Rhineland-Palatinate strategies will be developed for the realisation of a groundwater risk assessment for typical inorganic contaminations in this country.

Background

Leaching tests are an important tool for the source term investigation because most of them are cheap and short. Usually batch tests are used which are not very close to reality and hence may lead to unrealistic results. Another possibility are column tests under saturated or unsaturated conditions which may be much closer to reality but have a large time-need. An intelligent strategy is needed to establish how different tests relate to another, when keeping in mind that for regulatory control and quality control short procedures are needed. For understanding mechanisms and leaching processes, which are used to define and optimize these shorter procedures for specific purposes, more fundamental and elaborate tests are required. Distinction should be made based on the amount of a priori knowledge, material quantity, and proper balancing between testing and management costs to achieve economic efficiency. Finally, the results also must unambiguously guide the evaluator to a well founded decision. Leaching tests are the only possibility for risk assessment of materials that will be used for landfill or disposal in future.

In-situ sampling procedures like suction lysimeters or centrifugation have the advantage that they are leading straight to real concentrations in the seepage water. If samples are taken in different depths it is although possible to make some time-dependent assumptions. Disadvantages are problems regarding interpolation, because of the small soil volume which is characterised by each sampling point. Statistical certainty of sampling is investigated by Liedl & Teutsch (1998). Spatial distribution of sampling points and statistical certainty of investigation grids are discussed by Reichert & Roemer (1997).

Investigations

Main intention of this project is to develop strategies for the realisation of a groundwater risk assessment for typical inorganic contaminations in Rhineland-Palatinate. There are two typical contamination scenarios: Flotation dumps from the ore mining in the low mountain ranges of Germany and abandoned industrial sites which are common in the neighbourhood of rivers.

An exemplary realisation of a source term investigation for two test sites is to be worked out with several different methods. Different in-situ sampling techniques like suction cups and centrifugation are tested and also several leaching/extraction tests (e.g. saturation soil

extraction, the German S4 test, pH static tests at pH4, ammonium nitrate extraction and modifications of common procedures) in order to enable a well founded statement on practicability and suitability of these techniques. The leachates and seepage water samples are analysed to measure heavy metals and metalloids such as zinc, lead, copper, cadmium, and arsenic using ICP-MS. Field parameters like electrical conductivity and pH and although the major anions and cations are investigated as well. Aside this soil samples are analysed to investigate the total amounts of elements using XRF and aqua regia extracts as well as to identify mineral phases using XRD.

One of the test sites is a flotation dump from the zinc and lead ore mining. Since the age of the Romans until 1961 non-ferrous metals have been mined there. The dump consists of clay and silt and its thickness varies from four to seven meters. Field surveys show significant contaminations with lead, zinc, copper, cadmium, and arsenic. The other test

*) Universität Wien, Zentrum für Erdwissenschaften, Department für Umweltgeowissenschaften, Althanstrasse 14, 1090 Wien.
thilo.hofmann@univie.ac.at.

site is an arsenic contaminated former production site of sulphuric acid and aluminium. It is an anthropogenic affected accumulation of ground excavation and building rubble. Arsenic, lead and fluoride can be found here in elevated concentrations.

Currently, selection criteria for leaching tests are developed and an evaluation of significance and correlation of in-situ sampling procedures and leaching tests is to be worked out. Geochemical behaviour of different inorganic contaminants and geochemical conditions in different leaching tests are to be taken into account as well.

References

- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, BGBl. I, S. 1554.
- FRENZ, W. (2000): Bundesbodenschutzgesetz (BBODSCHG), Kommentar. – München (C.H. Beck Verlag).
- LIEDL, R. & TEUTSCH, G. (1998): Statistische Absicherung der Probenahme bei der Gefahrenherderkundung. – Abschlussbericht LAG 98-01-0460, Tübingen (Eberhard-Karls-Universität Tübingen).
- REICHERT, J.K. & ROEMER, M. (1997): Probenahme- und Untersuchungsmethoden. – In GDCH (Eds.): Chemie und Biologie der Altlasten, VCH, Weinheim.
- DE ROOIJ, G. & STAGNETTI, F. (2002): Spatial and temporal distribution of solute leaching in heterogeneous soils: analysis and application to multi-sampler lysimeter data. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 54, 329–346.
- VAN DER SLOOT, H.A., HEASMAN, L. & QUEVAUVILLER, PH. (1997): Harmonization of Leaching/Extraction tests. – Amsterdam (Elsevier).
- GROSSMANN, J., BREDEMEIER, M. & UDLUFT, P. (1990): Sorption of trace metals by suction cups of aluminium oxide, ceramic and plastics. – *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, 153, 359–364.



Pollution in Slovenia Owing to Mining and Metallurgy

ROBERT ŠAJN*) & MATEJA GOSAR*)

Introduction

Slovenia has long been known for its numerous mines and ore processing. From the times of the Roman Empire to present, 49 mines and open pits are opened, among them four large (Idrija, Mežica – Topla, Litija and Žirovski vrh). There are also 25 ore processing plants and smelters that are operating mostly in vicinity of larger mines (Idrija, Žerjav, Celje). However, due to lack of written sources, we probably have not succeeded in making a complete list of them. There were 33 iron works operating in the vicinity of mines and open pits, three large ones have further developed and are still operating (Jesenice, Ravne na Koroškem and Štore).

As the ore processing capacities have far exceeded the capacities of the Slovenian mining, ore has long been imported and thus only processed in Slovenia. On the basis of the results of our investigations in the vicinity of larger mines and smelters, we estimate in Slovenia critical limit for heavy metals content exceed sum up to 76 km².

Present geochemical investigations

The objective of the presented geochemical investigations is establishing the extension of environmental pollution with heavy metals, and distinguishing between natural (geogenic) and anthropogenic components of the pollution.

In the area of Celje, a town with about 50.000 inhabitants, very high contents of Ag, As, Cd, Cu, Mo, Pb, S, Sb and Zn is found, which source is smelting of zinc ore between 1873 and 1970. Concentrations of heavy metals in topsoil exceed the official limit of critical concentration in 18 km². Distribution of cadmium in the upper level of soil is a good example of strong anthropogenic impact. The average cadmium content around Celje (1.9 mg/kg) is approximately 3 times above the Slovenian average, while in the town centre (7.5 mg/kg) it is even 15 times above the Slovenian average.

In the area of Jesenice, about 20.000 inhabitants, we investigated the impact of centuries long lasting ironworks activities in a narrow alpine valley. We identified anthropogenic enrichment (Cd, Cu, Hg, Mn, Pb in Zn) in the upper horizon of soil. By soil sampling in the area of 113 km² was established that the concentrations of heavy metals in topsoil exceed the official limit of critical concentration in 13 km² of the research area. In the area around Jesenice, the average content of cadmium (2.1 mg/kg) is 4 times above the Slovenian average.

In the Mežica valley, 300 years of lead and zinc ore mining and smelting had a very negative impact to the environment. The area is strongly polluted with Ag, As, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb, S, Sb, Sn and Zn. By soil sampling in the total area of 101 km² is established that the concentrations of heavy metals in topsoils exceed the official limit of critical concentration in 24 km² of the research area. In the investigated area, the average content of cadmium in the upper level of soils (2.6 mg/kg) is more than 5 times above the Slovenian average.

In Idrija and its close surroundings, influences to the environment have been studied of natural dispersion of mercury combined with half of millennium of mining. 160 km² around the Idrija mercury mine are investigated and mercury concentrations in soil exceed the critical values for soil (10 mg/kg) on 21 km². Estimated soil mercury mean for the studied area (8.6 mg/kg) is 5 times above the Slovenian average.

The Drava watershed, with confluents, is important area of mining and smelting activities, have begun in antic period, developed in Middle century and have achieved the maximum in the middle of the last century. Numerous mines and smelters: Bleiberg-Kreuth, Cave del Predil and Mežica have left great consequences on chemical composition of the Drava alluvial sediments. The study area can be divided into two zones: Drava canyon from Slovene/Austrian border up to the town Maribor where dominant alpine characteristics of landscape and zone from the Maribor until the confluence of Mura and Drava rivers, where the river valley is wide and has all characteristic of Pannonian basin.

On the territory of recent flooded lowland, averages of Cd (Alpine region: 7.1 mg/kg; Pannonian region: 5.4 mg/kg), Pb (Alpine region: 410 mg/kg; Pannonian region: 430 mg/kg) and Zn (Alpine region: 1600 mg/kg; Pannonian region: 1300 mg/kg) exceed the average of mentioned elements on river terraces approximately 10–26 times regard to sep-

*) Geological Survey of Slovenia, Department for Geochemistry and Environmental Geology, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenia.
robert.sajn@geo-zs.si; mateja.gosar@geo-zs.si.

arate elements and location of sampling. In whole studied area c. 133 km², is critically polluted with heavy metals, especially with zinc, according to legislations of Slovenia and Croatia.

Future geochemical investigations

The future geochemical research is directed mostly towards the surroundings of smaller abandoned mines, metallurgical plants, and corresponding mine tailings.

The objective of the investigations will be geochemical survey in the vicinity of abandoned mines and mining plants:

- 1) estimation of geochemical characteristics of the geological environment before any human interference.
- 2) estimation of the pollutants load originating in mining and processing of mineral raw materials.

The research will also try to establish the anthropogenic load of heavy metals, such as: Cadmium, Copper, Mercury, Lead and Zinc, in surface materials.

Special emphasize will be given to the introduction of new principles and methodologies of geochemical research, in regional as well as detailed scale, particularly to comparing primary and recent conditions. The results of the research will contribute to the assessment of potential vulnerability and hazard in the areas in the vicinity of mining and metallurgical plants, as well as metallurgical slag and mine tailings.



Influence of Ironworks, Mining and Metallurgy on the Distribution of Chemical Elements in Central Bosnia and Herzegovina

JASMINKA ALIJAGIĆ*) & ROBERT ŠAJN*)

Introduction

Central Bosnia is a centre of metallurgy, ironworking, smelting and mining. All three ironworks and smelters (Zenica, Vareš and Ilijaš) are situated in this area but in this proposal, an emphasis is on the two of them, the largest one, Ironworks Zenica, and Ironworks Vareš. Both of them are operating more than 100 years with production of few million tones of iron and steel per year before the last war.

Study area Zenica

Zenica, 170.000 inhabitants, is located in the valley of the river Bosna, about 70 km north from Sarajevo. Construction of the iron and steelworks started in 1892, during Austro-Hungarian period, and until the end of 50's, becomes the biggest construction site in the former Yugoslavia. Expansion of production reached the record of 1.72 million tons of pig iron and 1.91 million tons of crude steel in 1986. At the beginning of 90's production was completely stopped but production was continued with less capacity at the end of last century.

The area of 52 km² is covered with a sampling grid that includes: urban zone, industrial zone and wider valley of the River Bosna. The entire area is separated into cells by the sampling grid with a density of sample per km² but in the urban zone, sampling density is increased. At 62 different sites, 124 samples of topsoil (0–5 cm) and bottom soil (20–30 cm), also two samples of attic dust are collected.

Two geogenic and one anthropogenic geochemical association are established on the basis of: visually indicated similarity of geographic distribution of elemental patterns in the topsoil and bottom soil; comparisons of basic statistics, correlation coefficient matrices; results of cluster and factor analyses and comparisons of enrichment ratios.

Two natural geochemical associations (Al, Ca, Ce, K, La, Li, Nb, Rb, Sc, Ta, Ti, Th, V and Y) and (Co, Cr, Na, Ni and Mg) are influenced mainly by lithology, but the third anthropogenic association (Ag, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb, Sb and Zn) is result of historical activities of the ironworks Zenica, but also coal mining and other anthropogenic influences in the past.

High concentrations of Co, Cr and Ni are result of weathering processes and critical level of the mentioned elements is found on c. 2 km² in topsoil and c. 3.3 km² in bottom soil. Natural critically polluted area is located on surrounding hills, outside from the urban zone and main share in total natural pollution is principally with Ni and Cr. Anthropogenic pollution that associate high concentrations of As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn, exceed critical level on c. 2 km² in both soil horizons. For the mentioned association is significant that polluted area is situated in the Zenica basin and area among the river. Critically polluted area is mainly situated on the Miocene coal layers on the NW side of the study area and refers to As distribution.

Study area Vareš

Vareš is situated in a valley of the river Stavnja with 20.000 inhabitants. In this region, iron ore mined and smelted from Antique period but with arrival Austrians to Bosnia, Vareš admire revival in economy aspect. Construction of the ironworks and metal foundry in Vareš started in 1891, and until 1991 has operated within one company called "Mine and Ironworks Vareš".

Three Fe ore deposits Smreka, Droškovac, and Brezik are situated in municipality of Vareš. Open pit's reserves and resources in the mentioned three Fe ore deposits are approximately 169 million tones, in 1991. Apart the Fe in hematite and siderite there are present another oligoelements such as Cu, Pb, Zn, As, Sb and Sn.

Lead, zinc and barite Veovača open pit is situated about 10 km of the town. Sulphide mineralization is associated with layers of barite and have volcanogenic – sedimentary genesis. Pb – Zn mineralization is associated with Droškovac Fe deposits. Together with main minerals galena, sphalerite and barite are associated another minerals such as pyrite, marcasite, tetraedrite, antimonite, chalcopyrite, cinnabar, realgar, calcite, quartz, limonite, covellite etc. From the

*) Geological Survey of Slovenia, Department for Geochemistry and Environmental Geology, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenia.
j.alijagic@yahoo.co.uk; robert.sajn@geo-zs.si.

abandoned open pit and waste deposit "Veovača" is significant seeping of some chemical elements that have great influence on environmental pollution around of open pit and along the river Stavnja.

In the determined locations along the river are collected stream sediments, alluvial sediments, topsoil (0–5 cm) and bottom soli (20–30 cm). In two locations close to former ironworks, two samples of attic dust are collected. The attic dust as sampling material has the advantage that its composition remains constant and chemically unchanged with time.

Based on a comparison of statistical parameters, correlation coefficients between chemical elements, and spatial distribution of particular elements in sampling materials, two natural and two anthropogenic geochemical associations were identified. Two natural geochemical associations (Al, Ca, Hf, Nb, Sc, Ta, Ti, Zr) and (Ce, La, Na, Rb, Th, Y) are influenced mainly by lithology. One anthropogenic association (Bi, Cd, Cu, Fe, Mo, Sn, W, Zn) is the result mainly of iron metallurgy in the past and second anthropogenic association (Ag, As, Cd, Mn, Pb, Sb, Hg) is the result mainly of seeping from the Veovača mine landfill.

Conclusion

Compare the concentrations of As, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb and Zn in pilot samples of topsoil and attic dust, and also according to legislations, relatively low pollution with heavy metals in Zenica basin is found. Similarly is considered that anthropogenically critical polluted soils (2 km²) is unimportant compare to critically polluted area around ironworks Jesenice (13 km²)

First research phase of influence of the Vareš ironworks, as well as the Veovača mine landfill in Stavnja catchments area, high pollution with heavy metals around ironworks is shown. Most worry are critically high concentrations of heavy metals on alluvial sediments, downstream of the Stavnja.

In following phases is necessary to determine quantity of heavy metals that still is transported from the Vareš ironworks and also from the mine landfills Smreka, Veovača, Brezik and Droškovac. Significant is their influence on groundwater and source of drinkable water for wider region.

Zur Geochemie des Arsens im Ostalpinen Altkristallin – Zusammenfassung neuerer Ergebnisse

RICHARD GÖD*) & GERHARD HEISS**)

Der Geochemische Atlas der Republik Österreich (THALMANN et al., 1989) weist im Bereich des ostalpinen Altkristallins eine große Anzahl von Arsenanomalien in Bachsedimenten auf, die in den allermeisten Fällen mit bekannten sulfidischen Vererzungen korrelieren respektive von diesen verursacht werden. Im besonderen Ausmaß gilt dies, beispielsweise, für den Bereich der Thurntaler Quarzphyllite und die Kreuzeckgruppe.

Im Falle zweier markanter Arsenanomalien, beziehungsweise Anomaliegruppen, jener im Bereich der nördlichen Saualpe sowie jener, die mit dem Verbreitungsgebiet der so genannten Grobgneisserie zusammenfallen, fehlt jedoch ein solcher Bezug: Sie sind Gegenstand der vorliegenden Zusammenfassung (Abb.1). In beiden Fällen handelt es sich um natürliche Anreicherungen von Arsen in Bachsedimenten und Böden, verursacht durch de facto „mono-elementare“ Arsenmineralisationen.

1) Die Arsenanomalie in der nördlichen Saualpe wird von einer Realgar – Auripigment – ged. Arsen – Mineralisation, gebunden an autigene Breckzien innerhalb der „Preimser Marmore“, verursacht (GÖD, 1994A,B; GÖD & ZEMANN, 2000). Diese Mineralisation wurde von keiner Metamorphose mehr erfasst und muss daher dem allerjüngsten minerogenetischen Zyklus der alpinen Vererzungsgeschichte zugeordnet werden. Die von dieser Mineralisation ausgehenden Arsengehalte in den begleitenden Böden übersteigen im Extremfall die 1000 ppm-Marke. An Hand dieser

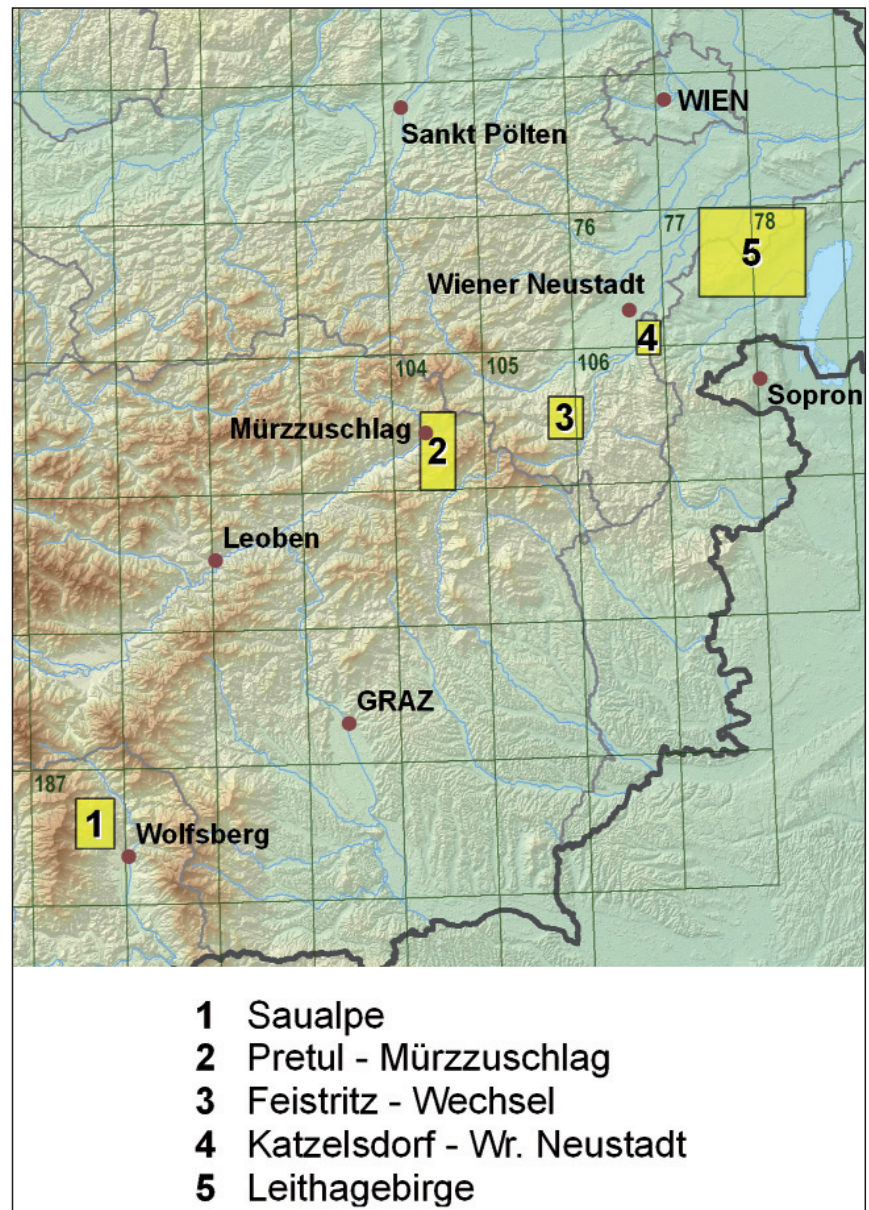


Abb. 1.
Übersicht der Probenahmegebiete.

*) Universität Wien, Zentrum für Erdwissenschaften, Althanstraße 14, A 1090 Wien.
richard.goed@univie.ac.at

***) Austrian Research Centers GmbH – ARC, A 2444 Seibersdorf.
gerhard.heiss@arcs.ac.at

Tabelle 1.
Statistische Übersicht der Arsengehalte in den Teilgebieten.

	1 Saualpe	2 Pretul – Mürzzuschlag	3 Feistritz – Wechsel	4 Katzelsdorf – Wr. Neustadt	5 Leithagebirge
Fläche	10 km ²	10 km ²	15 km ²	6 km ²	70 km ²
Anzahl der Proben	85	35	50	21	71
Proben / km ²	9	4	3	4	1
Korngröße	< 2 mm	< 2 mm	< 2 mm	< 2 mm	< 2 mm
Analyt. Methode	ICP-Aqu. Reg.	ICP-Aqu. Reg.	ICP-Aqu. Reg.	ICP-Aqu. Reg.	ICP-Aqu. Reg.
Nachweisgrenze	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm	1 ppm
Arithm. Mittel	196 ppm	174 ppm	63 ppm	79 ppm	68 ppm
Median	101 ppm	101 ppm	29 ppm	69 ppm	49 ppm
Minimum	4 ppm	1 ppm	3 ppm	23 ppm	5 ppm
Maximum	969 ppm	1520 ppm	440 ppm	205 ppm	229 ppm
Standardabw.	226	274	85	57	57

Anomalie lässt sich auch abschätzen, dass sich innerhalb eines definierten Einzugsgebietes die Durchschnittsgehalte an Arsen in den Bachsedimenten und in den Böden wie 1:2 verhalten. Daraus wiederum ergibt sich für den Bereich des ostalpinen Kristallins und unter Zugrundelegung der Ergebnisse des geochemischen Atlases eine Fläche von ca. 2500 km² für die mit Arsengehalte in den Böden größer/gleich 50ppm gerechnet werden muss.

- 2) Die Arsenanomalien in Bachsedimenten und Böden innerhalb der Grobgneisserie sind lithologisch an Quarzphyllite (=Hüllgesteine der Grobgneise“) gebunden und lassen sich, mit Unterbrechungen, vom Raum Mürzzuschlag/Pretul-Alm Richtung NE über rund 70km bis ins Leithagebirge verfolgen. (GÖD & HEISS, 1996, GÖD, 2006a,b; GÖD & HEISS, 2006, 2007).

Für den Bereich Mürzzuschlag konnte als Ursache eine monominerale, ausnahmslos stratiform auftretende Arsenkiesmineralisation im Bereich der Pretul-Alm aufgefunden werden, doch ist anzunehmen, dass auch die weiteren Anomalien innerhalb der Grobgneisserie auf diesen Mineralisationstyp zurückzuführen sind.*)

Die regionale Ausdehnung dieser an Phyllite gebundenen Arsenmineralisation sowie die mono-elementare Natur derselben führen zu der Annahme einer primären Anreicherung des Arsens in den Ausgangsgesteinen der Phyllite – sei es im sedimentären Bereich sensu stricto oder im Bereich der Diagenese. Die Arsenanreicherung ist daher als mehr/minder altersgleich mit der Sedimentation anzunehmen, also nach derzeitiger Interpretation als altpaläozoisch. Im Falle beider diskutierten Arsenanomalien liegen die arithmetischen Mittelwerte der Arsengehalte deutlich über allen in der Literatur angeführten sogenannten „Grenzwerten“, nach welchen Gesichtspunkten sie auch immer gesetzt wurden. Eine statistische Übersicht über die Arsengehalte der untersuchten Böden ist der Tabelle zu entnehmen.

Literatur

- GÖD, R., 1994a: Geogene Arsengehalte außergewöhnlichen Ausmaßes in Böden, Nördliche Saualpe – ein Beitrag zur Diskussion um Grenzwerte von Spurenelementen in Böden. – BHM, 139, 442–449.
- GÖD, R., 1994b: Zur Mineralogie und Geochemie einer karbonatgebundenen Arsenmineralisation, Saualpe, Kärnten (abstr.). – Mitt. Österr. Miner. Ges., 139, 302–304.
- GÖD, R. & HEISS, G., 1996: Die Arsenanomalie Feistritz/Wechsel, Niederösterreich. – Jb. Geol. B.-A., 139, 437–444.
- GÖD, R. & ZEMANN, J., 2000: Native arsenic - realgar mineralization in marbles from Saualpe, Carinthia, Austria. – Mineralogy and Petrology, 70, 37–53.
- GÖD, R., 2006a: Preliminary Note on a Stratiform Arsenopyrite Mineralization in Quartzphyllites, Pretul-Alpe, Styria, Austria. – Anz.Akad.Wiss., math.-naturw. Klasse, Abt. 1, 137, 3–5.
- GÖD, R., 2006b: Stratiform arsenopyrite associated with tourmalinites – Pretul-Alpe, Austria. – Europ. Journ. Mineral., 18/1, S. 47.
- GÖD, R. & HEISS, G., 2006: Geology, mineralogy and geochemistry of a metapelite hosted stratiform arsenopyrite mineralization, Pretul Alm, Austria. – Jb. Geol. B.-A., 146, 231–242.
- GÖD, R. & HEISS, G., 2007: A regional stratiform arsenopyrite mineralization in the “Grobgneis Complex”, Eastern Alps and its bearing on arsenic contaminations of soils. – Mitt. Österr. Miner. Ges., 153.
- GÖD, R., 2008: Bericht über eine Befahrung auflässiger Grubenbaue im Bereich des Teschengrabens, Krieglach, Blatt 103 Krieglach. – Unveröff. Bericht, Wien (Geol. B.-A.).

*) Anmerkung: Eine Arsen-dominierte, allerdings polysulfidische Mineralisation in ebendenselben Phylliten, etwa 10km W der Pretul – Alm im oberen Teschengraben, S Krieglach, ist vornehmlich durch eine Störung kontrolliert (LASSNIG et al., 2006; GÖD, 2008; NIEDERMAYER et al., 2008).

- LASSNIG, K., MOGESSIE, A., KRENN, K. & BERNHARD, F., 2006: Mineralisation und Petrogenese im Teschengraben südlich von Krieglach, Fischbacher Alpen Steiermark. – *Joannea Min.*, 3, 5 – 24, Graz
- NIEDERMAYR, G., C. BAUER, F. BERNHARD, G. BLASS, H.-P. BOJAR, F. BRANDSTÄTTER, J. GRÖBNER, V. M. F. HAMMER, G. KOCH, U. KOLITSCH, B. LEIKAUF, C. LORÁNTH, R. POEVERLEIN, W. POSTL, H. PRASNIK, T. SCHACHINGER, P. TOMAZIC & F. WALTER (2008): Neue Mineralfunde aus Österreich LVII. – *Carinthia II*, Teil 1, 198/118, 223–274.
- TAUCHER, J. & HOLLERER, E., 2001: Die Mineralien des Bundeslandes Steiermark in Österreich. – Graz (Verlag C.E. Hollerer).
- THALMANN, F., SCHERMANN, O., SCHRÖLL, E. & HAUSBERGER, E., 1989: Geochemischer Atlas der Republik Österreich 1:1 000 000. – Wien (Geol. B.-A.).

Anwendungen der Bachsedimentanalytik in der Umweltgeochemie

SEBASTIAN PFLEIDERER*) & ALBERT SCHEDL*)

Einleitung

Der Vortrag gibt einen Überblick über umweltgeochemische Forschungsprojekte, die aktuell an der Geologischen Bundesanstalt bearbeitet werden. Ausgehend von dem landesweiten Datensatz der Bachsedimentanalytik und ergänzt durch regionale hydrochemische, gesteinschemische, bodenchemische und mineralogische Analysedaten werden bei diesen Projekten geogen bedingte Elementkonzentrationen (Hintergrundwerte) einzelner geologisch-lithologischer Einheiten abgeleitet, Stoffflüsse zwischen Boden, Gestein und Grundwasser aufgezeigt, und das Austragsrisiko historischer Bergbauabfälle bewertet. Als mögliche weitere Anwendungsbereiche werden Puffer-vermögen und Versauerungsrisiko von Böden, Waldstandortbewertungen, Grundwasser-gefährdungspotenziale, Radonrisikoverteilungen, sowie die Abgrenzung anthropogener und technogener Belastungen diskutiert.

Geogene Hintergrundwerte

Geogene Hintergrundwerte werden sowohl auf der Basis geologischer Übersichtskarten, als auch auf der Basis von Einzugsgebiets-bezogenen Auswertungen definiert. Die Elementgehalte des Bachsediments werden im ersten Fall mit der geologischen Einheit, welche am Probepunkt vorliegt, im zweiten Fall mit der lithologischen Zusammensetzung des morphologischen Einzugsgebiets korreliert. Während die erste Methode einen schnellen, visuellen Eindruck vermittelt, eignet sich die aufwendigere, zweite Methode besser, um Korrelationen mit der Lithologie zu charakterisieren. In beiden Fällen zeigt sich, dass die Bachsedimentanalytik sich mit gesteinschemischen Analysen nicht perfekt deckt, da Bachsedimente lediglich die Verwitterungsprodukte der Gesteine darstellen. Einzugsgebiete mit homogener lithologischer Zusammensetzung werden herangezogen, um geogene Hintergrundwerte zu quantifizieren.

Stoffflussdynamik Boden – Gestein – Grundwasser

In Zusammenhang mit Fragen der langfristigen Trinkwasser-Qualitätssicherung werden in Dolomitgebieten die Kompartimente Boden, Gestein und Grundwasser im Hinblick auf Stoffaustausch bzw. Rückhaltevermögen untersucht. Dabei werden chemische Analysen von Niederschlägen als Input und von Bachsedimenten bzw. Grundwasseraustritten als Output verglichen und mit gesteins- und bodenchemischen Daten ergänzt. Herkunft und Mobilisierbarkeit von Schwermetallen werden dabei element-spezifisch verfolgt und regionale sowie witterungsbedingte Abhängigkeiten aufgezeigt.

Auswirkungen von Bergbauabfällen

In Kombination mit dem Bergbau-/Haldenkataster wird die Bachsedimentanalytik zu einer systematischen bundesweiten Risikoabschätzung historischer Bergbauhalden verwendet. Mittels univariater und multivariater Datenauswertung werden Indikatoren sowohl für die Leistungsfähigkeit bzw. Empfindlichkeit des Systems als auch für dessen Vorbelastung abgeleitet. Danach werden spezifische geogene Grundgehalte im Umfeld der Bergbauhalden, bestehende Emissionen bzw. Emissionsrisiken sowie die mögliche (maximale) Ausbreitung von Schadstoffen auf lokaler Ebene abgeschätzt. Für Teilgebiete werden diese Einzelprozesse durch ergänzende Detailuntersuchungen, wie z.B. der Mineralphasenanalytik, präzise charakterisiert.

*) Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, 1030 Wien.
sebastian.pfleiderer@geologie.ac.at; albert.schedl@geologie.ac.at.



Sind Feinsedimentanalysen noch ein zeitgemäße Methode zur Bewertung der Qualität von Oberflächengewässern? 14 Jahre Erfahrungen mit der Österreichischen Gewässergüteerhebung

MARTIN KRALIK^{*)}

Einleitung

Ebenso wie die Untersuchung von aktiven obersten Sedimentablagerungen seit Jahrhunderten für die Suche von Lagerstätten eingesetzt wurden, so werden seit 40 Jahren diese benützt, um Belastungen durch Emissionen in Oberflächengewässern nachzuweisen. Dies betraf besonders Schwermetalle, die sich vielfach im Flusswasser schlecht lösen und teilweise im Schwebstoff als Minerale bzw. Partikel transportiert werden oder sich besonders an Huminstoffen, Tonmineralen und Eisen- und Manganoxiden anlagern. Mit der verbesserten Reinigung von Abwässern aus Haushalten, Industrie und Bergbau hat sich das Interesse mehr auf organische Stoffe und Pestizide (33 prioritäre Stoffe) bzw. auf neue Schadstoffe (emerging pollutants) wie z.B. auch Arzneimetabolite und Hormone verlagert, die Kläranlagen oft ungehindert passieren können.

Qualitätsmonitoring von Oberflächengewässern

Ein modernes und effektives Umweltmonitoring kommt nicht umhin, neben Wasseranalysen auch Schwebstoffe und Sedimente zu untersuchen. Um Schadstoffe, die sich im Fettgewebe von Organismen anreichern, zu beobachten, müssen diese auch meist in Fischen und Muscheln untersucht werden. Unter den 33 „priority pollutants“ sind nach wie vor die Schwermetalle Quecksilber (Hg), Nickel (Ni) und Blei (Pb) von großer Bedeutung für Ökotoxikologie in Oberflächengewässern.

Regelmäßige Wasseranalysen sind die Basis für ein Qualitätsmonitoring und erlauben es stichprobenweise das Auftreten und die Frachten zur Zeit der Probenahme zu bewerten. Pulsartige Einleitungen (z.B. in der Nacht) werden vielfach nicht erfasst. Viele Schadstoffe wie z.B. Schwermetalle treten partikulär auf, lagern sich primär an Schwebstoffen an oder fallen an deren Oberflächen aus. Diese setzen sich abhängig vom Fließregime bei Verlangsamung der Strömungsgeschwindigkeit als Feinsediment ab. Sie „reinigen“ in dieser Form das Gewässer kontinuierlich und bilden so über die Sedimentationszeit eine kostengünstige Sammelprobe über den Zeitraum der Sedimentation. Problematisch ist jedoch, dass häufig nur ein sehr kleiner Teil des Schwebstoffs sedimentiert wird und teilweise ein für Mittel- und Niedrigwasser nicht repräsentativer, Anteil nach kurzzeitigen „Hochwässern“ rasch abgelagert wird. Direkte Frachten sind nicht ableitbar, sondern nur relative Konzentrationen im Feinsediment. Schwebstoffe können wie die Wasserproben regelmäßig stichprobenweise gesammelt werden. Um jedoch genügende Mengen für organische Analysen zu sammeln, sind teure Durchlaufzentrifugen notwendig, die an einer Sammelstelle einige Stunden laufen müssen. Eine gute Alternative sind Schwebstofffallen, die kontinuierlich Schwebstoff über längere Zeiträume sammeln und so auch periodische Stoßbelastungen erfassen und durch den Reichtum an organischem Anteil, an Tonmineralen und an Metalloxiden in den sehr feinkörnigen Schwebstoffen eine sehr hohe Anlagerungskapazität für Schadstoffe haben. Diese erlauben auch Stoffflüsse durch den partikulären Transport zu quantifizieren. Als Nachteil können die relativ hohen Wartungskosten und Analytenkosten angesehen werden, die bei kontinuierlichem Betrieb die des Sedimentmonitorings um ein vielfaches übersteigen.

Keine Alternative gibt es für die Schadstoffe, die weder im Wasser noch im Sediment bzw. Schwebstoffen in gut messbaren Konzentrationen auftreten, sich aber im Gewebe von Organismen anreichern und letztlich toxisch wirken. Diese müssen in einem Biomonitoring von meist Fischen (z. B. Aitel oder Brachsen) oder Muscheln (z.B. Dreissena) in repräsentativen Beprobungen erfasst werden, was mit signifikanten Beprobungsaufwand verbunden ist.

WGEV-Sedimentmonitoring 1992–2006

Das jährliche Sedimentmonitoring im Rahmen der Wassergüteerhebungsverordnung (WGEV) in Ergänzung zum Wassermonitoring zeigte von den über 250 Messstellen an den größeren Flüssen verteilt über ganz Österreich einige

^{*)} Umweltbundesamt Wien und Dept. Umweltgeowissenschaften der Univ. Wien, Österreich.
martin.kralik@umweltbundesamt.at

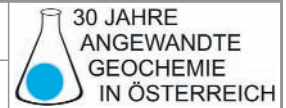
Schwermetallbelastungen auf, die teilweise in den Wasseranalysen nicht aufschienen. Dies sind insbesondere frühere industrielle und bergbauliche Belastungen, die für den Umgang mit diesen Sedimenten in diesen Flussabschnitten eine besondere Sorgfalt gebieten. Überdies erlauben diese jährlich wiederholten Sedimentbeprobungen in manchen Fällen einen generellen Trend abzulesen, ob diese Belastungen über die Jahre eher abnehmen oder gar eine Zunahme zu erwarten ist. Bei dieser Beurteilung helfen auch unfiltrierte Wasserproben, obgleich diese manchmal nur die Menge des transportierten Schwebstoffs widerspiegeln.

Bei der Beurteilung des geogenen oder durch alte Bergbaue mobilisierten Anteiles der Schwermetallbelastung sind, die nun abgeschlossenen geochemischen Sedimentuntersuchungen in großer Dichte, eine wesentliche Hilfe. Dies wurde bereits bei dem Versuch geogene Hintergrundwerte für die europäische Wasserrahmenrichtlinie abzuschätzen erfolgreich (Projekt GEOHINT) eingesetzt.

Es ist besonders wichtig für die prioritären Wasserschadstoffe wie Quecksilber (Hg), Nickel (Ni) und Blei (Pb) geochemische Hintergrundkarten zu zeichnen, aber auch für die in der Geomedizin wichtigen Elemente Arsen (As), Fluor (F), Selen (Se) und Uran (U).

Empfehlungen für ein Schwebstoff- und Sedimentqualitätsmonitoring

An einer überschaubaren Anzahl von strategisch wichtigen Abschnitten und an Gewässerabschnitten, an denen das verstärkte Auftreten von Schadstoffen in Österreich bekannt sind, sollte eine kontinuierliche Schwebstoffmonitoring durchgeführt werden. Dies sollte bevorzugt mittels Schwebstofffallen mit hohem Abscheidungsgrad erfolgen, da diese auch eine bessere Abschätzung der Schadstofffrachten erlauben würden. Ergänzt sollte das jedoch mit den relativ kostengünstigen Sedimentprobennahmen an den Wassermonitoringstellen werden, damit Qualitätsprobleme in den Sedimenten nicht übersehen werden und um die optimale Positionierung der Schwebstoffmessstellen zu evaluieren.



Spurenelement- und Schwermetallverteilungen als uni- und multifaktorielle Gesundheits-Risikopotentiale – Interpretationsansätze geochemischer Daten für geomedizinische Fragestellungen

PETER KLEIN^{*)} & HERBERT PIRKL^{**)}

Die Geo-Medizin ist eine relativ junge interdisziplinäre Forschungsrichtung. Sie versucht, das konkrete natur-räumliche und prozess-bezogene Wissen der Geowissenschaften mit dem wirkungs-bezogenen Wissen insbesondere der Human-Medizin zu verknüpfen. Leider war es bisher in Österreich sehr schwer die beiden Fachbereiche in den Forschungsansätzen zu verknüpfen.

Im Rahmen eines von der Österreichischen Akademie der Wissenschaften beauftragten Projekts wurden daher von Seiten der Geowissenschaften entsprechende Fragestellungen formuliert und dazu erste Antworten auf Basis geochemischer Daten gesucht.

Entsprechende Themenfelder aus Sicht der Geowissenschaften wären z.B.:

- Welche untergrundabhängigen Spurenelementgehalte in Umweltmedien - wie Böden oder Wässer – sind gesundheitlich essentiell oder toxisch, und welche räumlichen Verteilungen liegen vor? Wo gibt es Mangelgebiete, wo Überschussangebot? Welche Kombinationswirkungen können auftreten?
- Manche epidemiologischen oder gesundheitlichen Zusammenhänge sind bereits gut untersucht – wie z.B. die Wirkung von Fluorid in Trinkwässern oder von Jod in Nahrungsmitteln - aber deren räumliche Verteilung ist weiter im Detail zu untersuchen.
- Hinweise wie z.B. darauf, dass die Disposition an „Alzheimer“ zu erkranken mit der Aluminium-Exposition zunimmt, wären einerseits noch näher abzusichern, sowie andererseits die Frage zu klären, welche Rolle dabei die Konzentration von wasserlöslichem Al in Trinkwasser besitzt.
- Die Verteilung von Radon in Wohnräumen hängt direkt mit der Lithologie des Untergrundes zusammen. Umfangreiche Studien beschreiben in Österreich die entsprechenden lokalen oder regionalen Risiken. In vielen Fällen besteht aber noch die Notwendigkeit, die tatsächlichen Quellen der natürlichen radioaktiven Strahlung näher zu charakterisieren.

Geo-medizinische Forschungsansätze versuchen somit nicht nur epidemiologische Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge zu klären, sondern auch Argumente und Unterlagen für regionalisierte Vorsorgestrategien zu erarbeiten.

Im Sinne der Aufgabenstellung und der spezifischen Anforderungen geomedizinischer Forschung wurde ansatzweise versucht, Antworten auf folgende Fragen zu finden:

- Wo und in welchem Ausmaß können in Österreich geologisch bedingte, human-toxikologisch bedenkliche Konzentrationen einzelner Spurenelemente auftreten?
- Sind damit entsprechende Stoffflüsse vom Untergrund in Richtung Grundwasser, Boden und/oder Vegetation zu beobachten?
- Wo und in welchem Ausmaß bestehen Risiken von Kombinationsbelastungen?

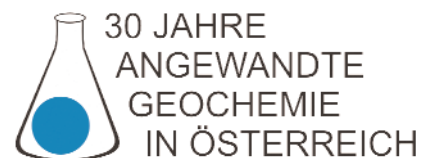
Antworten dazu werden an Hand von drei Zugängen diskutiert:

- Regional hohe Arsenkonzentrationen und deren Austragsrisiko
- Sich räumlich überlagernde Schwermetallkombinationen und eventuell damit verbundene Verstärkungseffekte
- Regionale Risikoverteilungsdiskussion an Hand von Bezirksdaten

^{*)} Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, A 1030 Wien.

^{**)} GeoÖko, Gentzgasse 17/1/6, A 1180 Wien.
herbert.pirkel@chello.at

ABSTRACTS POSTERS



Geochemical Investigations in the Berlin Metropolitan Area

Manfred Birke, Uwe Rauch

In Germany, ecological studies have been carried out in urban areas since 1970 but they were not accompanied by detailed geochemical surveys.

Since 1992, research on the environmental geochemistry in urban Berlin has been incorporated in the Natural Resources Monitoring. Berlin is the first European megacity to be covered in its entirety by a geochemical survey of the topsoil, including large areas of more or less rural environs.

Assessment of the regional or local extent of contamination of an industrial district or an urban area is possible only by comparison with less contaminated areas, in this case, comparison of urban Berlin with its rural surroundings.

Our studies are aimed at obtaining a differentiated picture of the complex geochemistry of soils in urban areas with respect to their natural composition and the secondary or anthropogenic contamination. The investigations in Berlin can provide a basis upon which to draw up general regulations for nature conservation and soil protection, conducting an environmental impact assessment, and estimating contamination of soils.

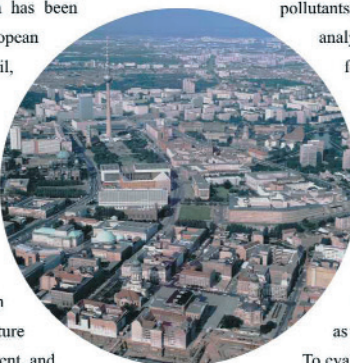
About 4000 soil samples (depth 0 - 0.2 m) were taken in suburban areas with little or no contamination

as well as industrial areas in and around Berlin. The < 2 mm fraction was analyzed for 11 major elements and 41 trace elements, TOC, pH and electrical conductivity were also determined. Organic pollutants, such as hydrocarbons, aromatics, and volatile halogenated compounds were also analyzed in topsoils from the central part of Berlin and from locations currently or formerly occupied by chemical industries.

Densely populated areas and industrial areas were sampled at a density of 40 samples per km². Field observations provided additional information: geographical situation, geology, morphology, urbanization, land use, vegetation, soil type and horizon, and potential sources of contamination.

The distribution patterns of certain element associations in urban Berlin and its surroundings were determined by principal component analysis and cluster-Q analysis. They allow regional and local migration of the various elements in industrial emissions to be studied in the exogenic geochemical field, as well as the recognition of natural and anthropogenic element associations.

To evaluate and interpretate geochemistry data, we use both single-element and multi-element maps (cluster-Q analysis), maps of geochemical associations (component analysis), and maps showing the geochemical load index for various trace elements.



Mercury

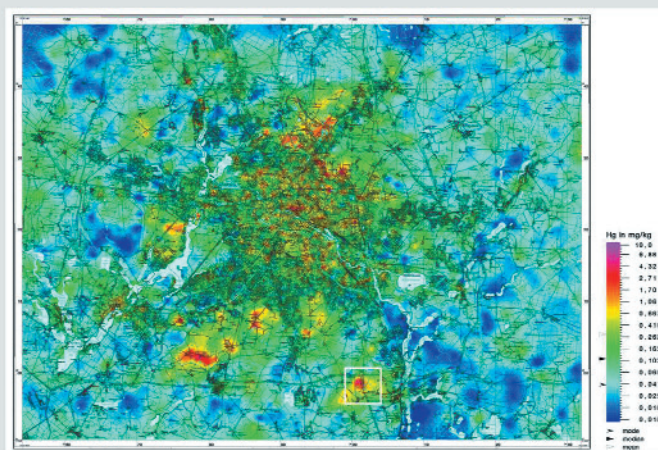
Certain types of industry are typically associated with mercury contamination of the ground (> 0.35 mg Hg/kg soil); these include the metal-working industry, non-ferrous smelters, sewage farms, the chemical industry and the wood processing industry. Anomalous concentrations of mercury also occur in association with solid-waste disposal sites and areas where building rubble has been dumped. In residential areas elevated concentrations (max. 4.4 mg Hg/kg soil) in city parks and gardens, allotments as well as in urban woodlands. Anthropogenic contamination in "green belts" and parklands is chiefly derived from the products of composting facilities and/or sewage farms, which are commonly applied for soil improvement.



Aerial view of sewage farm

Local enrichments of mercury within urban Berlin are often detected near hospital complexes and outpatient departments, as well as in the areas downwind from power plants, which are usually associated with district heating and/or incineration plants. The area around Berlin is characterized by an unusually low mercury background of 0.04 mg Hg/kg. The geochemical background of sewage farm areas (1,0 mg Hg/kg) is seven times higher than the geochemical background of the urban area and about twentyfive times higher than the natural or geogene background. High-contrast and extensive Hg anomalies (max. 6.3 mg/kg Hg) caused by sewage farms are observed in the northern and southern environs of Berlin in traditional sewage farm areas.

Local enrichments of mercury within urban Berlin are often detected near hospital complexes and outpatient departments, as well as in the areas downwind from power plants, which are usually associated with district heating and/or incineration plants. The area around Berlin is characterized by an unusually low mercury background of 0.04 mg Hg/kg. The geochemical background of sewage farm areas (1,0 mg Hg/kg) is seven times higher than the geochemical background of the urban area and about twentyfive times higher than the natural or geogene background. High-contrast and extensive Hg anomalies (max. 6.3 mg/kg Hg) caused by sewage farms are observed in the northern and southern environs of Berlin in traditional sewage farm areas.



Mercury distribution in topsoils in urban Berlin (□ - location of areal view)

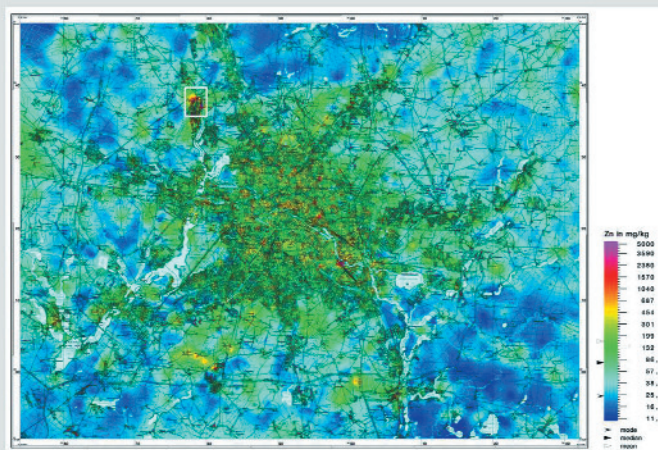
Zinc

The zinc distribution in Berlin is similar to those of mercury, copper and lead. The distribution pattern reflects that of industrial and residential areas. In contaminated soils, zinc is mainly bound to organic matter or is adsorbed onto oxides of Fe, Mn or Al. The geochemical background of urban centres is three times as high as that of the surroundings. The soils of the Barnim, Teltow, and Nauen flat upland areas, east, south, and northwest of Berlin, respectively, show a weakly elevated background. The Pleistocene urstromtal east of Berlin is characterized by zinc minima. Concentrations of up to 25 % Zn (Weissensee machine tool works), which exceed the limits allowed in Berlin, occur in the industrial districts of Berlin. The adjoining residential districts frequently display elevated zinc concentrations. Local maxima of up to 17 % Zn are found in landfill areas in the immediate vicinity of industrial sites. In the area around Berlin, the Hennigsdorf steel works and rolling mill, the AEG plant at Hennigsdorf, and the Gruenau shipyard show an anomaly of > 5000 mg Zn/kg.



Aerial view of the Hennigsdorf steel works and rolling mill

Local maxima of up to 17 % Zn are found in landfill areas in the immediate vicinity of industrial sites. In the area around Berlin, the Hennigsdorf steel works and rolling mill, the AEG plant at Hennigsdorf, and the Gruenau shipyard show an anomaly of > 5000 mg Zn/kg.



Zinc distribution in topsoils in urban Berlin (□ - location of areal view)

Geochemical Investigations in the Berlin Metropolitan Area

Manfred Birke, Uwe Rauch

Geochemical results

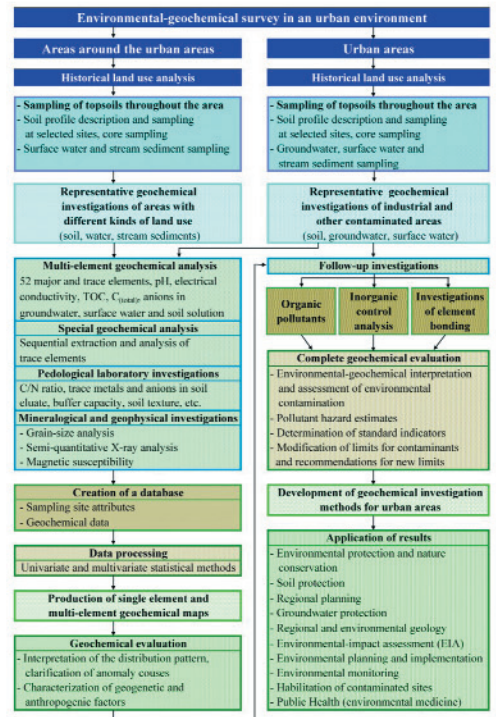
The element distribution in the topsoil shows a clear dependence on the type of urban land use and type of industry. The distribution of the elements Al, K, Na, Rb, Zr, Nb and Ti is mainly of natural origin, i.e., related to the composition of the parent material.

Industrial areas tend to be characterized by contamination of the subsoil with Cu, Zn, Pb, Hg, Sn, and/or Ni. Industrial and commercial areas often display considerably elevated Pb, Hg, Ca and electrical conductivity relative to the geogenic background.

The regional geochemical background in Berlin soils shows anthropogenic enrichment in Cd, Ni, Cu, Hg, Pb, Sn, Th and Tl, derived from high-temperature processing.

In agricultural areas, the background tends to show enrichment of Cd, Cr, V and P, caused by extensive use of fertilizers and sewage sludge. In the area around Berlin, strong, extensive anomalies occur near iron and steel industries and construction materials industries, as well as in the vicinity of sewage farms.

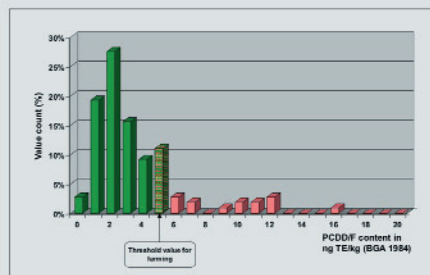
The element distribution maps are useful for locating anthropogenic geochemical halos, assessing environmental conditions, and making well based ecological decisions.



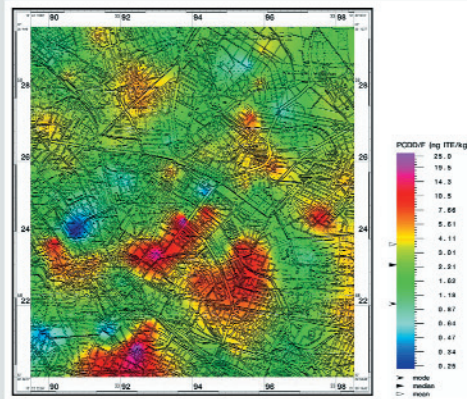
Dioxins and Furanes

Polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans (PCDD/PCDF) were analyzed only in topsoils from the central part of Berlin. To clarify the sources of PCDD/F contents the congener composition of the samples and the total sums of the PCDD/F and toxic equivalent concentrations were compared with the patterns of PCDD/F congeners that are typical for known sources.

The city-center is characterized by a geochemical background of 2.19 ng TE/kg. In the Berlin industrial districts of Friedrichshain and Weißensee the geochemical background is about three times higher than the geochemical background in the inner-city. The maximum toxicity equivalents were determined in the residential area of the Thälmann Park (34.4 ng TE/kg) and the former frontier region (31.3 ng TE/kg). They caused by sewage sludges (as fertilizer in green spaces) and dyeing effluents. The main sources of PCDD/F input were found to be flying ashes (waste incineration, heating plants) and waste from fire damages.



Histogram of PCDD and PCDF concentrations in topsoils



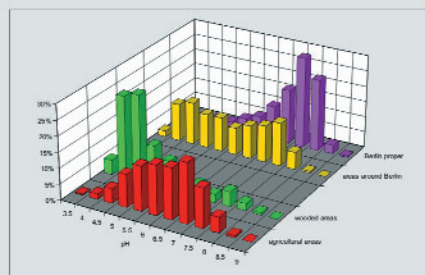
Distribution of PCDD- and PCDF concentrations in topsoils in central part of Berlin



Areal view of the central part of Berlin

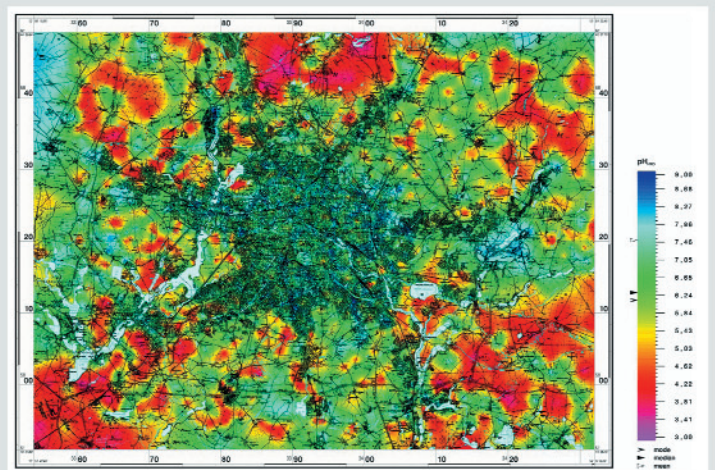
Acidity of the soils

The urban soils are predominantly calcareous, with pH values of 6 to 8. However, the soils in the woodland areas in and around Berlin are acidic without exception, having pH values below 4.5. Wooded urban areas show a minimum pH of 3.5. This has been observed in several urban woodlands. The forest soils of the Tegel and Spandau districts, as well as those of the Mueggelheim and Mueggelberge nature reserves, show clear acidification with local minima of < 4.0. In this geochemical environment, the high solubility and mobility of the elements Cd, Zn, Ni, Co, Cu, Pb, Hg, Cr, As may pose a hazard to the groundwater.



Histogram of pH values in topsoils

The sewage farms, especially those southeast of Berlin, locally display pH values of < 5.0. This is very alarming, particularly in view of the extremely high heavy metal concentrations in these areas, as well as the high mobility of Cd at these low pH values.

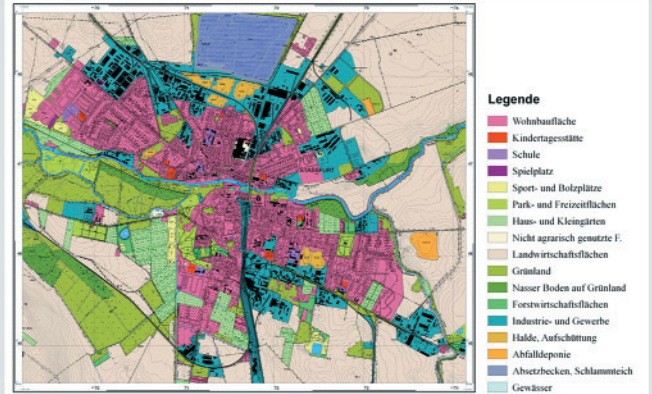


Distribution of pH values in topsoils in urban Berlin

1. Nationaler Forschungsschwerpunkt: Flächenmanagement und Flächenrecycling

BMBF-Verbundvorhaben: Grundlagen für die zukunftsverträgliche Entwicklung vom Bergbau betroffener und industriell geprägter Städte - Nachhaltiges Flächenmanagement am Beispiel von Staßfurt (2005 - 2008)

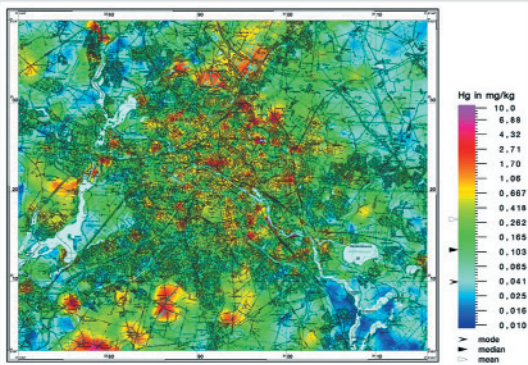
- ▶ Geochemische Grundlagen für ein intelligentes Flächenmanagement
- ▶ Auswertungsmodell für urbane Räume
- ▶ IT-gestützte Werkzeuge für interdisziplinäre Informationen (Expertensystem)
- ▶ Wiedernutzbarmachung von Altstandorten und Brachflächen
- ▶ Verminderung der Neufächeninanspruchnahme



Flächennutzungskarte des Stadtgebietes Staßfurt

2. Internationaler Forschungsschwerpunkt: Nachhaltige Entwicklung mega-urbaner Räume

EuroGeoSurvey: Stadtgeochemie der europäischen Hauptstädte



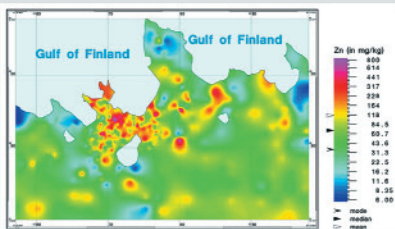
Verteilung der Quecksilbergehalte in den Oberböden des Berliner Stadtgebietes



- ▶ EuroGeoSurvey und Geochemistry Expert Group of Europe haben die Geochemie urbaner Räume als Forschungsschwerpunkt für die nächsten 15 Jahre definiert (Geochemical Survey of Urban Environment)
- ▶ Pilotprojekte
 - ▶ Oslo, Trondheim, Berlin, Warschau, Prag, London, Tallinn u. a.
 - ▶ Einbeziehung mittlerer und kleinerer Städte (z. B. in Großbritannien, Litauen, Polen, Deutschland u. a.)
- ▶ Beratung der Regierung und der Wirtschaft, Bereitstellung von Erkenntnissen und GIS-Daten als Entscheidungs- und Handlungsgrundlage

Internationale Projekte und Kooperationen in mega-urbanen Räumen: Tallinn, Estland; Qinhuangdao und Hangzhou, China

Region Tallinn, Estland (NATO-Projekt)

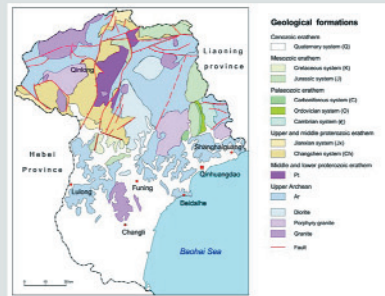


Zinkverteilung in Oberböden der Region Tallinn

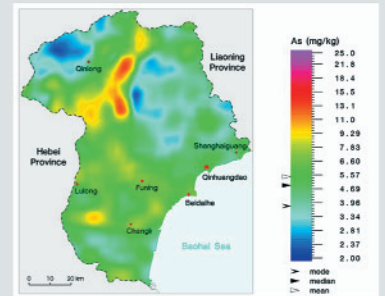
- ▶ 616 Oberbodenproben in der Region Tallinn (1.290 km²), davon 270 im Stadtgebiet (89,6 km²)
- ▶ Analytik von 13 Haupt- und 34 Spurenelementen sowie pH, LF und κ
- ▶ Aufklärung der Elementverteilung



Qinhuangdao, Provinz Hebei, China



Geologische Karte der Region



Arsenverteilung in Oberböden und fluvialen Sedimenten

- ▶ Entwicklung einer einheitlichen geochemischen Untersuchungs- und Auswertungsmethodik für unterschiedliche Landschaftsregionen und Bodennutzungen
- ▶ Tests zur Aussagefähigkeit verschiedener Untersuchungsmedien, Darstellungs- und Bewertungsverfahren in urbanen Räumen und Megacities

Grundlagen für die zukunftsverträgliche Entwicklung vom Bergbau betroffener sowie industriell geprägter Städte

Nachhaltiges Flächenmanagement am Beispiel von Staßfurt

Manfred Birke, Uwe Rauch, Jana Chmielecki, Diana Werner

1. Gesamtzielstellung

Zahlreiche vom Bergbau und seiner Folgeindustrie betroffene Städte und Regionen müssen in Deutschland und Europa Konzepte entwickeln, um die Folgen (Senkungserscheinungen, latente Bruchgefahr, Erdfallhäufigkeiten, Grundwasseranstieg, Überschwemmungen, Gebäudeschäden, Altlasten, Bodenkontaminationen) zu beherrschen.

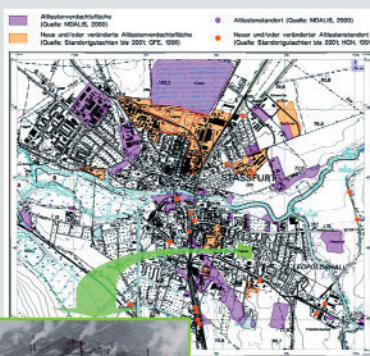
- ▶ Auswertungsmodelle und Bewertungsmethodik für die geochemische Bearbeitung urbaner Räume mit Bergbaufolgeschäden
- ▶ IT-gestützte Werkzeuge für die Bearbeitung und Bewertung komplexer interdisziplinärer Informationen über Flächenressourcen
- ▶ Geochemische Grundlagen für ein intelligentes Flächenmanagement und Senkung des Flächenverbrauchs

2. Arbeitsschwerpunkte

- ▶ die Kompilierung organischer und anorganischer Schadstoffdaten und deren gemeinsame Verarbeitung und komplexe Bewertung mit Hilfe multivariater statistischer Verfahren (Hauptkomponenten- und Clusteranalyse) für die umweltgeochemische Gesamtbewertung des Belastungszustandes der Region,
- ▶ die Ableitung von Hintergrundwerten anorganischer und organischer Parameter für das Stadtgebiet und die Region,
- ▶ die Beurteilung der aktuellen Entwicklung der Schadstoffbelastung mit Hilfe eines Luftgüte-Rindenmonitorings zur stofflichen Charakterisierung der Immissionsbelastung,
- ▶ die Schaffung von Bewertungsgrundlagen zur Ermittlung der Grundwassergefährdung durch Haldensickerwässer auf der Grundlage der Einschätzung des Mobilisierungsvermögens von Natural Organic Matter (NOM) gegenüber anorganischen und organischen Schadstoffen.

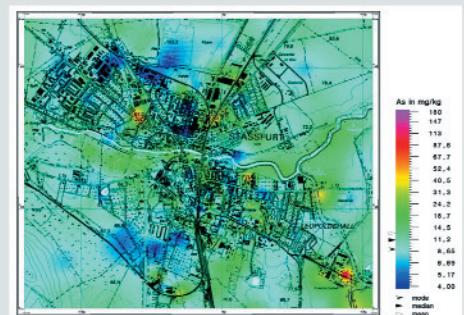
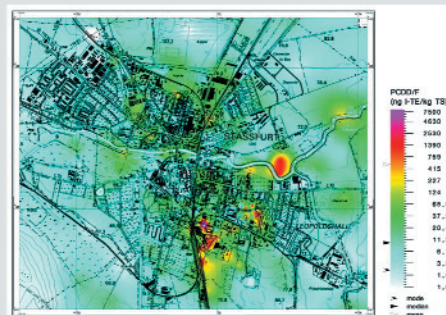
3. Standortsituation

Im Staßfurter Stadtgebiet befinden sich 36 Alt-ablagerungen sowie Industrie- und Bergbaudeponien. Insgesamt wurden 77 Altlastenverdachtsflächen lokalisiert und modifiziert.



Chemische Fabrik Concordia und Halde um 1920

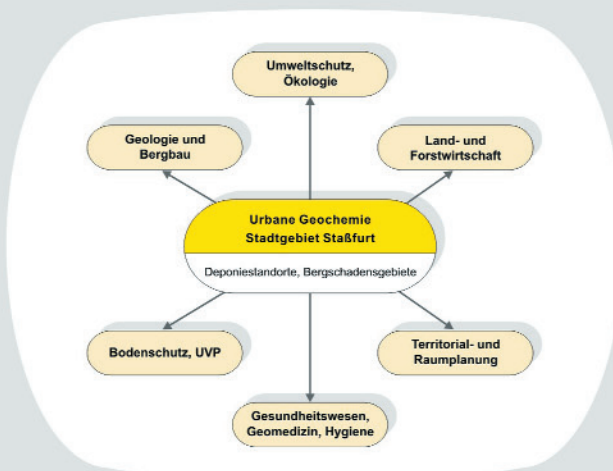
4. Ergebnisse



- ▶ Geochemischer Hintergrundgehalt von PCDD/F in der Region: 1,88 ng I-TE/kg TS
- ▶ Deutlich erhöhte Konzentrationen treten im Stadtgebiet in Verbindung mit Altstandorten und am östlichen Ortsrand auf.
- ▶ Überschreitung des Maßnahmewertes von 1.000 ng I-TE/kg TS (nach BBodSchV 1999) in drei Bereichen: südlich Ludwig II, Nordostrand der Concordia-Halde, Gewerbegebiet Industriestraße
- ▶ Geochemischer Hintergrundgehalt der Region: 9 mg As/kg
- ▶ Erhöhte Gehalte markieren die humusreichen Böden in der Bodeaue und auf den Bruchwiesen. Konzentrationsmaxima sind im Bereich von Altstandorten und Deponien lokalisiert.
- ▶ Prüfwertüberschreitungen in drei Bereichen: westlich der Hausmülldeponie, im Bereich der Deponie am Botanischen Garten, im Gewerbegebiet Friedrichshall

5. Nutzung der Ergebnisse

- ▶ Beratung der Bundesregierung (BMWi, BMU, BMBF, BMFV, BMZ, Auswärtiges Amt) auf dem Gebiet des Umweltschutzes in urbanen Bereichen mit Bergbaufolgen und Georisiken
- ▶ Beratung der Landesministerien in Sachsen-Anhalt bei der nachhaltigen Raumplanung und dem Flächenmanagement urbaner Regionen mit Bergbaufolgeschäden
- ▶ Verbesserung der sozio-ökologischen und ökonomischen Entwicklung in der Region durch Ableitung nachhaltiger Lösungen
- ▶ Anwendung in nationalen und internationalen Projekten



Kooperationspartner

- ▶ Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) Hannover, Institut für interdisziplinäre Isotopenforschung (IIF) Leipzig, Umweltbundesamt (UBA) Berlin/Langen/Dessau, BMBF PT Jülich, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) Braunschweig, Institut für Produktionsökologie, Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
- ▶ Ökologiebüro Hofmann Bremen, UIT GmbH Dresden, Dr. Weßling Laboratorium GmbH, GUT mbH Merseburg, Idikator GmbH Wuppertal, Bremer Umweltinstitut GmbH
- ▶ Universität Bremen: Institut für Statistik, Zentrum für Umweltforschung und Umwelttechnologie, Institut für Bodenkunde; Universität Leipzig; Centre de Géochimie de la Surface (CNRS) Strasbourg
- ▶ Landesumweltamt Sachsen-Anhalt, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt, Landesamt für Altlastenfreistellung, Umweltamt des Landkreises Aschersleben-Staßfurt, Stadtverwaltung Staßfurt

Anwendung von geochemischen Daten im Rahmen des EU-Projektes TRACE – „Tracing Food Commodities in Europe“

HEINZ FRÖSCHL^{*)}, GERHARD HEISS^{*)}, PETER SPINDLER^{*)} & RAAD HAMID^{*)}

Das Wissen um die Herkunft und Produktion von Lebensmitteln ist für Konsumenten von großem Interesse. Aspekte der Gesundheit und Lebensmittelsicherheit sowie das Vertrauen auf richtig deklarierte Produkte haben einen hohen Stellenwert erlangt.

Im Rahmen des EU-Projektes TRACE^{**)} – **TR**ACING Food **C**ommodities in **E**urope – werden analytische Methoden aus den Bereichen Geochemie, Analytischer Chemie, Molekularbiologie und Statistik eingesetzt um die Herkunft von Lebensmitteln verifizieren zu können. Spurenelemente und Isotope in den Lebensmitteln sollen mit den lokalen Gegebenheiten in deren Entstehungsgebiet wie Geologie, Boden- und Grundwasserchemie in Beziehung gesetzt werden können.

Das 5-jährige Projekt des 6. Rahmenprogramms („Food and Quality Priority“) verfügt über ein Budget von 18,6 Mio Euro und wird unter der Beteiligung von ca. 50 europäischen Partnern wie Universitäten, Forschungseinrichtungen und Firmen (Gesamtkoordination: Central Science Laboratory, York, UK) durchgeführt.

Die eingesetzten analytischen Methoden werden in mehreren Arbeitsgruppen (Work packages) thematisch gebündelt:

- WP1 „Food Origin Mapping“ umfasst Spurenanalysen von >30 Elementen mit ICP-MS und XRF bei Bodenanalytik sowie Bestimmung von Isotopenverhältnissen von Sr, N, C, H, O und S als auch die Darstellung der Daten mit Raumbezug (Geographische Informationssysteme).
- WP2 „Food Verification Methods“, u.a. mit NMR, Raman, FTIR, NIR, GC-MS, LC-MS.
- WP3 „Species Origin Methods“, basierend auf DNA-Sequenzen.

Angewendet werden die Methoden auf Boden, Wasser (Mineral-, Grund- und Oberflächenwasser), Honig, Lamm-, Rind- und Hühnerfleisch, Olivenöl und Weizen in insgesamt 21 Testgebieten in 12 Ländern Europas (s. Karte).

Die Austrian Research Centers in Seibersdorf zeichnen verantwortlich für isotopenanalytische und Spurenelementbestimmungen an Lebensmitteln sowie für die geochemische Analytik der Bodenproben.



^{*)} Austrian Research Centers GmbH – ARC, A 2444 Seibersdorf.
heinz.froeschl@arcs.ac.at.

^{**)} <http://www.trace.eu.org>.

An jedem ausgewählten Testareal wurden 116 Bodenproben, insgesamt somit ca. 2400 Bodenproben gewonnen. An allen Proben wurden nach entsprechender Aufbereitung die „bioverfügbaren“ Spurenelemente mittels 1M NH₄NO₃-Lösung analysiert. An dieser Analytik waren Labors aus Österreich (Austrian Research Centers GmbH – ARC), Italien (Istituto Agrario di San Michele all’Adige) und England (University of East Anglia, Norwich) beteiligt. Totalgehalte wurden an 252 Bodenproben bestimmt. An jedem Standort wurden jeweils 6 Proben eines Oberbodens (10x10x10 cm, unter der Auflage: „top soil“) und eines Unterbodens (10x10x10 cm, 50cm unter der Oberfläche: „sub soil“) untersucht.

Die analysierten 49 Elemente zur Bestimmung der Boden-Totalgehalte sind im Periodensystem mit Fettdruck hervorgehoben.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Ha															
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Zur Multielementbestimmung der Bodenproben wurde eine Methodenkombination aus Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) an Presstabletten und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) nach einem silikatischen Vollaufschluss (HF – HNO₃ – HClO₄) der Proben eingesetzt. Zur Qualitätskontrolle wurden international zertifizierte Referenzmaterialien regelmäßig mitanalysiert.

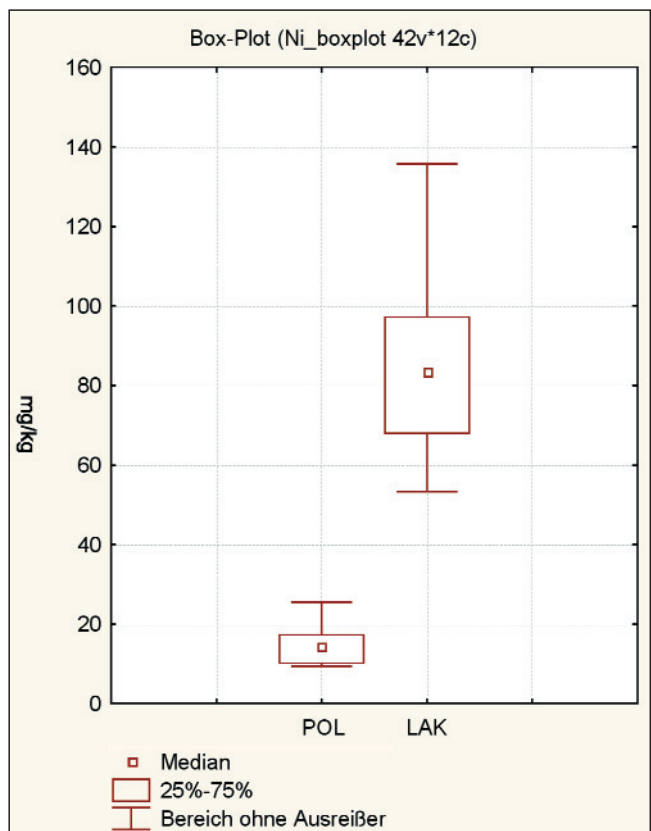
Die Daten werden in Zusammenhang mit Informationen aus der Europäischen Bodenkarte*) und geologischen Kartenmaterialien – IGME5000**) und USGS*** – dargestellt. Eine Gegenüberstellung der Daten mit denen aus dem „Geochemischen Atlas von Europa“ – FOREGS**** – zeigen eine gute Übereinstimmung beim Median vieler Spurenelemente.

Median mg/kg top soil	Co	Ni	La	Tl	Pb	U
TRACE	9	24	27	0,6	24	2
FOREGS	8	18	24	0,7	23	2

Im Detail betrachtet gibt es jedoch signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Untersuchungsgebieten. Als Beispiel können deutlich erhöhte Gehalte an Nickel in Lakonia (LAK, Griechenland) im Vergleich zu Proben aus Polen (POL) genannt werden (box-plot-Darstellung).

Voraussetzung für eine mögliche Herkunftsbestimmung von Proben sind verlässliche Datenbanken von Spurenelementanalysen der Herkunftsgebiete.

Im Rahmen von TRACE werden umfassende Spurenelementdaten unter rückführbaren Bedingungen erstellt und mit bestehenden Daten verknüpft.



*) <http://eussoils.jrc.it>.

**) <http://www.bgr.de/karten/igme5000/igme5000.htm>.

***) <http://pubs.usgs.gov/of/1997/of97-470/OF97-470I/index.htm>.

****) <http://www.gsf.fi/foregs/geochem/index.htm>.



Lead and Other Heavy Metals in Stream Sediments Draining the Meža Mining District (Slovenia)

MATEJA GOSAR*) & MILOŠ MILER*)

Introduction

In the Meža valley around 19 million tons of lead-zinc ore were produced and processed during more than 300 years, which had a strong influence on the environment. Previous investigations of environmental media have shown increased concentrations of lead and some other metals. At the end of the 20th century, the Meža River was considered a stream with the highest concentrations of heavy metals in Slovenia. After the mine and processing plants had ceased to operate, the direct transfer of pollutants into the environment decreased sharply. However, the deposits of poor ore and wastes from ore processing have remained as an indirect source of heavy metal pollution. From those places heavy metals have been washed out into the nearby streams, and carried into the Meža River and further into the Drava River.

Previous investigations

Previous investigations of soil and river sediments, carried out by LAPAJNE and co-authors (1999), KUGONIČ & ZUPAN (1999), VREČA and co-authors (2001), BOLE and co-authors (2002) and ŠAJN (2002), ŠAJN & GOSAR (2004), GOSAR & ŠAJN (2005), ŠAJN (2006) have shown that, although more than 10 years have passed since the mine and ore processing plant in the upper Meža valley were closed and the production ceased, and although reclamation measures have been taken, the environment in the upper Meža valley is still highly polluted.

Sampling and analytical methods

In the upper stream of the Meža river, including significant tributaries (Topla, Helenski potok, Mušenik, Jazbinski potok, Junžarjev potok), the sampling points were placed approximately 1 km apart. From Mežica to the Drava River the sampling distance was increased to 10 km. Two samples of the Drava River sediments were also taken before and after its confluence with the Meža River (Fig. 1).

Two fractions (< 0.125 mm and < 0.063 mm) of air-dried and sieved sediments were analyzed at the ACME Analytical Laboratories Ltd. (Vancouver, Canada). The content of heavy metals in sediments was determined by sample digestion with 10 ml of the mixture of HClO₄, HCl, HNO₃ and HF at 200°C (ACME, 2003), followed by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP).

For individual particle analysis, the <0.063 mm fraction sediment was sprinkled on a carbon tape, the excess removed by compressed air, sputter coated with gold and then analyzed using a scanning electron microscope JEOL-6490LV with an Oxford INCA energy dispersive spectrometer.

Heavy metals in stream sediments

Lead (Pb) and Zinc (Zn)

Lead content varies between 80 mg/kg and 14,200 mg/kg in fraction <0.063 mm and between 76 mg/kg and 19,300 mg/kg in fraction <0.125 mm. Zinc content ranges from 260 mg/kg to 22,500 mg/kg in fraction <0.063 mm and from 264 mg/kg to 37,900 mg/kg in fraction <0.125 mm. Lead and zinc contents in individual samples are shown in Fig. 2.

The highest contents of Pb and Zn were measured between Žerjav and Mežica (ME-11, ME-13, ME-15) and between Poljane and Prevalje (ME-18, ME-19). The increase in Pb content between Žerjav and Mežica was interpreted as a consequence of heavy metal pollution of soil near the smelter in Žerjav and of the contribution of heavy metal-polluted Helenski potok (ME-5) and mining waste dump in Mežica (ME-15). The elevated contents of Pb and Zn between Poljane and Prevalje (ME-18, ME-19) are most probably a consequence of mine water discharge through a 6 km long tunnel from Mežica mine to the Meža River, since no other source of heavy metal pollution has been found in the area.

*) Geological Survey of Slovenia, Department for Geochemistry and Environmental Geology, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenia.
mateja.gosar@geo-zs.si, milos.miler@geo-zs.si.

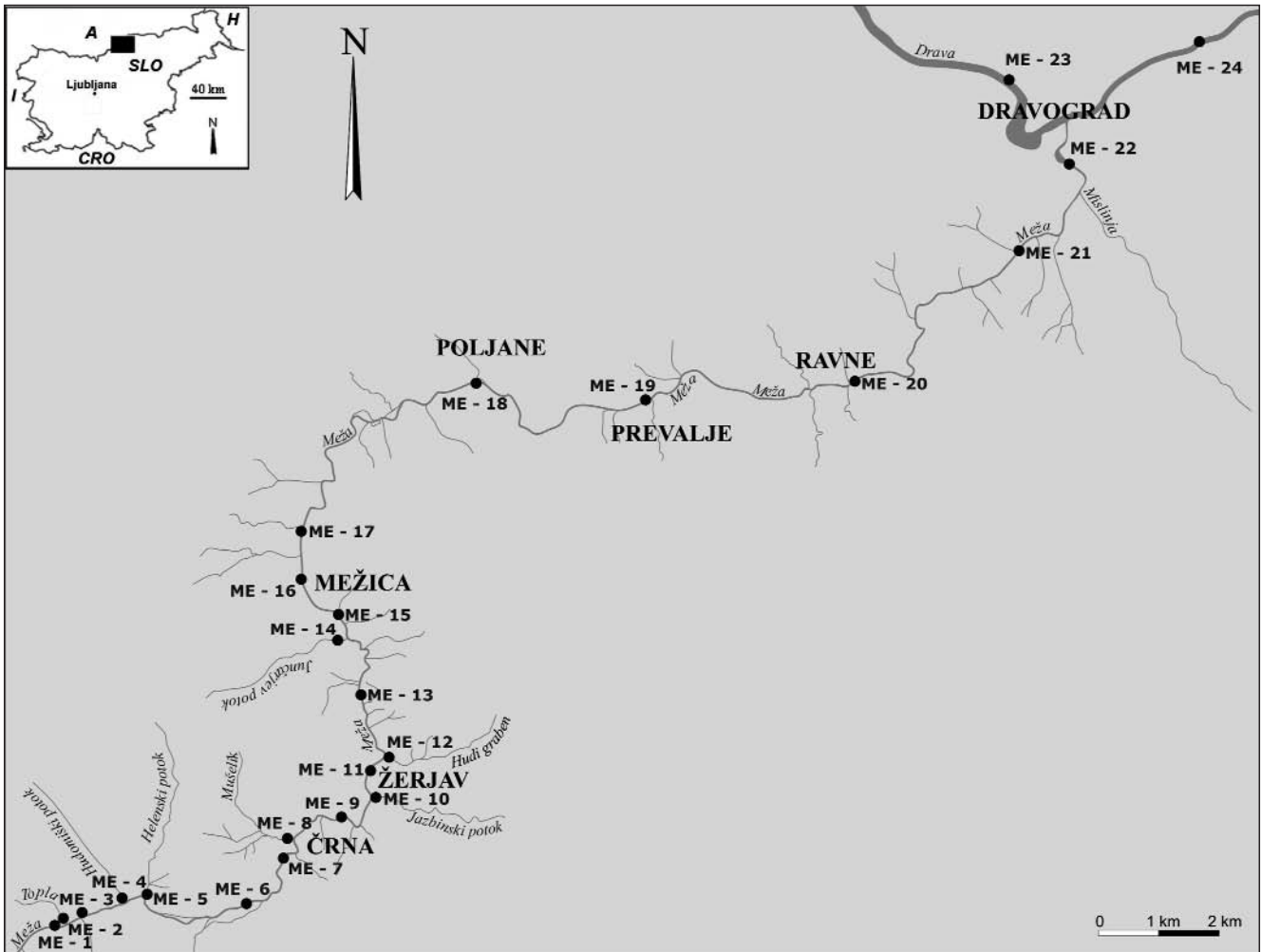


Fig. 1. Location of study area with sampling locations.

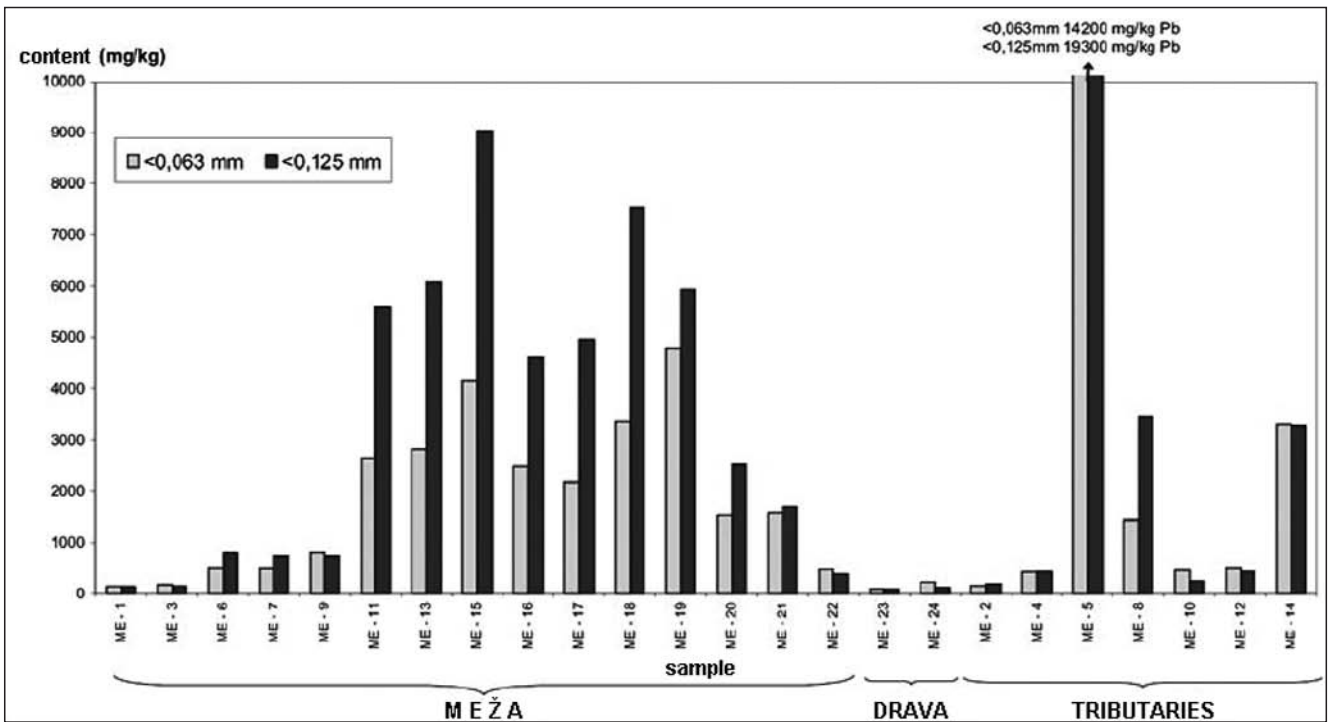


Fig. 2. Lead (Pb) contents in sediments.

The highest contents of Pb and Zn in tributary sediments were measured in Helenski potok (ME-5) and Junžarjev potok (ME-14) and are a consequence of separation and mine tailings discharge.

Cadmium (Cd), Molybdenum (Mo) and Arsenic (As)

The trend of Cd, As and Mo contents is similar to that of Pb and Zn, because Cd, As and Mo usually occur together with Pb and Zn in ore minerals of Mežica mine (ŠTRUCL, 1984, FUX & GOSAR, 2007). The highest contents of Mo are reached in fraction <0.063 mm near the Ravne ironworks (ME-20) and are higher than the contents in fraction <0.125 mm. The highest contents of As in river sediments were identified in both Drava river samples (ME-23 and ME-24). The highest contents of Cd, As and Mo in tributary sediments were measured in Helenski potok (ME-5) and Junčarjev potok (ME-14).

Cobalt, Chrome, Copper and Nickel (Co, Cr, Cu and Ni)

Near Ravne (ME-20) the contents of Co, Cr, Cu and Ni are increased in fraction <0.063 mm compared to contents in fraction <0.125 mm, which is due to different methods of processing at Ravne ironworks.

Individual particle analysis

The individual particle analyses showed that lead and zinc appear in the form of carbonates (cerussite), oxides and sulfides (galena) (Fig. 3) bound to dolomite and calcite and could be geogenic or anthropogenic by source. Chromium, nickel and titanium are bound mostly to the iron-oxides (chromite, ilmenite, Ti-magnetite). Particle analysis of the Meža sediments near Ravne (ME-20) showed that most of the particles belong to iron, chromium and nickel bearing aerosols (Fig. 4) and to different ferroalloys containing chromium, molybdenum, vanadium and tungsten, which are used as a raw material in ironworks industry.

Conclusion

Chemical analysis of the Meža River and its tributaries has shown heavy pollution of the upper Meža River sediments with lead, zinc, molybdenum and cadmium, and partly with arsenic. In the lower Meža valley, contents of these are somewhat decreased. Contents of cobalt, chrome, copper and nickel are increased in the area around Ravne as a result of the ironworks industry. Mušenik and Junčarjev potok, both tributaries of the Meža River, contribute a high portion of heavy metal load to the Meža River. A specific case is Helenski potok, in which the contents of heavy metals strongly surpass the contents measured at all other locations. Results of the latest investigations of sediments showed even higher contents of heavy metals in sediments, compared to the results obtained by BOLE and co-authors (2002).

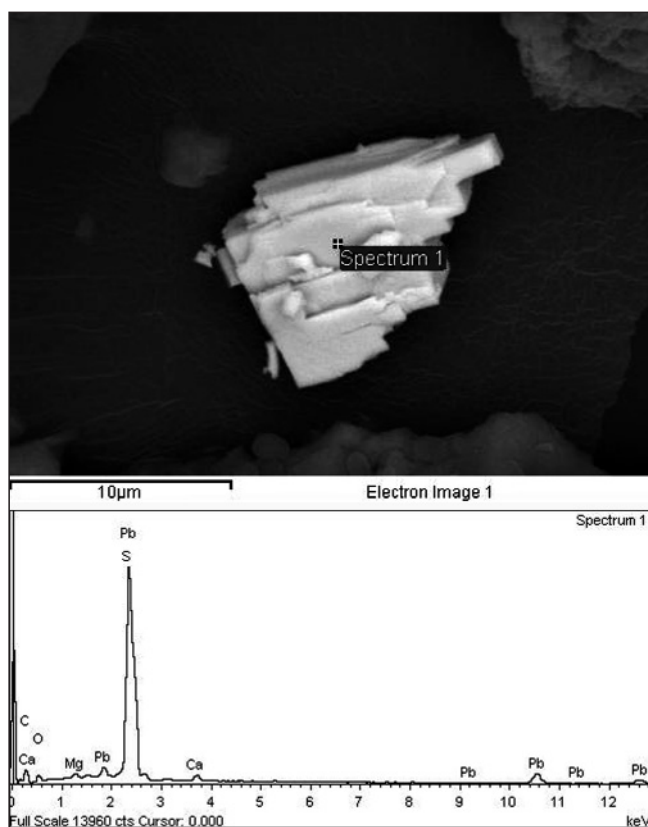


Fig. 3. SEM (BSE) image and EDS spectrum of galena. Sampling point ME-14.

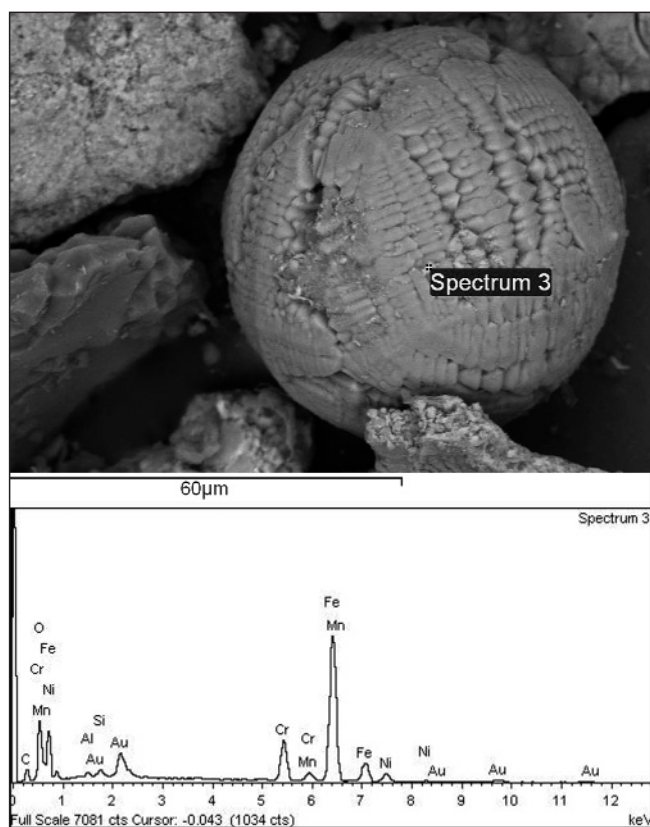


Fig. 4. SEM (BSE) image and EDS spectrum of aerosol particle. Sampling point ME-20.

References

- ACME ANALYTHICAL LABORATORIES L.t.d., 2003: Assays and geochemical analysis, Acme analytical laboratories L.t.d., Vancouver B.C., 1–18.
- BOLE, M., DRUKS, P., ROŠER DREV, A., VETRIH, M., 2002: Meža s pritoki – sediment, segment vode. – V: RIBARIČ-LASNIK, C.: Primerjalna študija o onesnaženosti okolja v Zg. Mežiški dolini med stanji v letih 1989 in 2001, končno poročilo, 106–125.
- DERVARIČ, E., HERLEC, U., LIKAR, J.,BAJŽELJ, U., STRAHOVNIK, V. (ur.), 2005: Rudniki in premogovniki v Sloveniji. – Argos, Ljubljana, 1–175.
- FUX, J. & GOSAR, M., 2007: Vsebnosti svinca in drugih težkih kovin v sedimentih na območju Mežiške doline = Lead and other heavy metals in stream sediments in the area of Meža valley. – *Geologija*, 50/2, Ljubljana, 347–360.
- KUGONIČ, N. & ZUPAN, M., 1999: Vsebnosti Pb, Cd in Zn v tleh in nekaterih rastlinah v Zgornji mežiški dolini. – V: RIBARIČ-LASNIK, C. et al.: Problem težkih kovin v Zgornji Mežiški dolini: zbornik referatov, Inštitut za ekološke raziskave ERICo, Velenje, 66–78.
- LAPAJNE, S.,ZUPAN, M., BOLE, M., ROŠER-DREV, A., JANET, E., 1999: Posnetek obstoječe vodooskrbe in kakovosti površinskih voda na območju Mežiške doline. – V: RIBARIČ-LASNIK, C. et al.: Problem težkih kovin v Zgornji Mežiški dolini: zbornik referatov, Inštitut za ekološke raziskave ERICo, Velenje, 87–95.
- PRESTOR, J., ŠTRUCL, S., PUNGARTNIK, M., 2003: Mežica lead and zinc mine closure impact on hydrogeological conditions in upper Meža valley. – *RMZ – Materials and Geoenvironment*, Vol. 50, No. 1, Ljubljana, 313–316.
- ŠAJN, R., 2006: Factor Analysis of Soil and Attic-dust to Separate Mining and Metallurgy Influence, Meža Valley, Slovenia. – *Mathematical Geology*, 38/6, 735–747.
- ŠAJN, R. & GOSAR, M., 2004: Pregled nekaterih onesnaženih lokacij zaradi nekdanjega rudarjenja in metalurških dejavnosti v Sloveniji = An overview of some localities in Slovenia that became polluted due to past mining and metallurgic activities. – *Geologija- razprave in poročila*, 47/2, Ljubljana, 249–258.
- ŠTRUCL, I., 1984: Geološke, geokemične in mineraloške značilnosti rude in prikamenine svinčevo-cinkovih orudenj mežiškega rudišča = Geological and geochemical characteristics of ore and host rock of lead-zinc ores of the Mežica ore deposit. – *Geologija*, 27, Ljubljana, 215–327.
- VREČA, P., PIRC, S., ŠAJN, R., 2001: Natural and anthropogenic influences on geochemistry of soils in the terrains of barren and mineralized carbonate rocks in the Pb – Zn mining district of Mežica, Slovenia. – *Journal of geochemistry exploration*, 74, 99–108.

GEOHINT – Hydrochemische geogene Hintergrundwerte der Grundwässer in Österreich

GERHARD HOBIGER^{*)}, EDITH HASLINGER^{*)} & PETER KLEIN^{*)}

Die chemische Zusammensetzung der Grundwässer ist von der geochemischen Beschaffenheit des durchflossenen Aquifers und vom anthropogenen Einfluss abhängig. Um die Verschmutzung durch den Menschen abschätzen zu können, müssen beide Anteile getrennt werden. Jene Anteile die nicht vom Menschen verursacht wurden, werden hydrochemische geogene Hintergrundwerte genannt und werden in weiterer Folge zur Festlegung von nationalen Hintergrundwerten im Rahmen der Grundwasserrichtlinie (2006/118/EG) benötigt. Dazu wurde das in Österreich vorhandene Grundwasser auf Grund der umzusetzenden EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG). 128 Grundwasserkörper bzw. Gruppe von Grundwasserkörpern zugeteilt. Im Rahmen dieser Studie wurde der hydrochemische geogene Hintergrundwert für eine Reihe von Mess- und Analysenparametern aus vorhandenen hydrochemischen Daten unter Berücksichtigung von geochemischen Analysen an Bachsedimenten in allen oberflächennahen Grundwasserkörpern des gesamten Bundesgebietes abgeleitet. Zur Abschätzung des hydrochemischen geogenen Hintergrundwertes wurden vorhandene hydrochemische und geochemische Analysen aus Forschungs- und Monitoringprogrammen des Bundes und der Bundesländer in einer Datenbank zusammengefasst sowie die zugehörigen allgemeinen Beschreibungen der Daten in Form einer web-fähigen Metadatenbank aufbereitet. Zur Visualisierung und Regionalisierung der Mess- und Analyseergebnisse wurde eine Schnittstelle zwischen Datenbank und GIS entwickelt. Die Ableitung konkreter Hintergrundwerte erfolgte über kombinierte geostatistische, hydrogeologische und hydrochemische Interpretationsschritte. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden in Form von Karten grafisch dargestellt.

Als Ausgangspunkt für die Ermittlung der Hintergrundwerte dienten die in Österreich vorhandenen hydrochemischen und geochemischen Analysen wie:

- 1) Daten aus der Durchführung der Wassergüteehebungsverordnung (WGEV).
- 2) Daten aus landeseigenen, hydrochemischen Untersuchungen
- 3) Daten aus Forschungsprojekten von Instituten und Forschungseinrichtungen
- 4) Daten des geochemischen Atlases von Österreich (Bachsedimente).

Insgesamt wurden ca. 2,5 Mio. hydrochemische Einzelmessungen an 27625 Grundwassermessstellen sowie ca. 3 Mio. geochemische Einzelmessungen an ca. 60000 Messpunkten verwendet.

Neben diesen Datengrundlagen wurden noch zusätzliche Hilfsdaten wie z.B. die Karte der Grundwasserkörper, Bergbau- und Haldenkataster, Corine-Landnutzungskarten, geologische und topografische Karten verwendet.

Sämtliche Daten wurden zunächst einheitlich parametrisiert und anschließend in einer GIS-Datenbank zusammengeführt.

Vor Beginn der Auswertung wurden (soweit als möglich) durch Prüfung der einzelnen Datensätze auf der Basis von Plausibilitätsüberlegungen offensichtliche Schreibfehler und klar erkennbare fehlerhafte Analysen eliminiert.

Danach wurden die Daten mit statistischen Methoden verrechnet und daraus mit hydrochemischen, hydrogeologischen und geologischen Überlegungen nur solche Daten extrahiert, welche nicht anthropogen beeinflusst sind. Die so ermittelten Daten entsprechen dem natürlichen Hintergrund im Grundwasser. Bei genauerer Analyse der Daten zeigte sich, dass es auf Grund geologischer bzw. hydrogeologischer lokal begrenzter Gegebenheiten zu unterschiedlichen Hintergrundwerten innerhalb eines Grundwasserkörpers kommen kann. D.h. man muss neben einem „globalen“ und einem „lokalen“ Hintergrundwert unterscheiden. Der globale Hintergrundwert ist derjenige, der für den gesamten Grundwasserkörper gültig ist. Hingegen sind die lokalen Hintergrundwerte oft auf lokale oder kleinregionale Situationen begrenzt, höhere Werte und werden als „Hot Spots“ bezeichnet. Als Beispiel für solche Hot Spots seien die erhöhten geogen bedingten Chloridkonzentrationen bei örtlich auftretenden Haselgebirge (z. B. Hall/Tirol) genannt. Solche Hot Spots wurden in der Auswertung berücksichtigt und als Punkt den Karten visualisiert.

Das Ziel dieser Studie ist es, aus den in Österreich vorhandenen hydrochemischen, geochemischen und diversen anderen Daten geogen bedingte Hintergrundwerte abzuleiten. Der ermittelte hydrochemische geogene Hintergrundwert ist dabei ein auf den einzelnen Grundwasserkörper regionalisierter Wert für einen Analysen-/Mess-Parameter.

^{*)} Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, A 030 Wien.
gerhard.hobiger@geologie.ac.at, edith.haslinger@geologie.ac.at, peter.klein4@chello.at.

Dadurch soll die Basis geschaffen werden, anthropogene Anteile bei der qualitativen Beurteilung von Grundwässern besser abschätzen zu können.

Allgemein muss betont werden, dass es in Österreich bisher noch keine vergleichbare Studie gegeben hat.

Acht Parameterdarstellungen wurden im „Hydrologischen Atlas von Österreich“ publiziert. Die Methode und sämtliche Ergebnisse werden in einer Publikationsreihe der Geologischen Bundesanstalt veröffentlicht.

Literatur

HOBIGER, G. (PROJL.), KLEIN, P. (PROJL.), DENK, J., GRÖSEL, K., HEGER, H., KOHAUT, S., KOLLMANN, W., LAMPL, H., LIPIARSKI, P., PIRKL, H., SCHEDL, A., SCHUBERT, G., SHADLAU, S. & WINTER, P.: GEOHINT – Österreichweite Abschätzung von regionalisierten, hydrochemischen, Hintergrundgehalten in oberflächennahen Grundwasserkörpern auf der Basis geochemischer und wasserchemischer Analysedaten zur Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie 2000/60/EG (Geogene Hintergrundgehalte oberflächennaher Grundwasserkörper) – Unveröff. Bericht (Zl. 70.215/08-VII 1/03), Geologische Bundesanstalt – BMLFUW, Wien 2004.

Hydrologischen Atlas Österreichs (HAÖ), 3. Lieferung, Kartenblatt 8.5.1 und 8.5.2 Hydrochemische geogene Hintergrundwerte in oberflächennahen Grundwasserkörpern, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien 2007. Richtlinie 2006/118/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006 zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung.

Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie).

THALMANN, F., SCHERMANN, O., SCHROLL, E. & HAUSBERGER, G.: Geochemischer Atlas der Republik Österreich – Böhmisches Masse und Zentralzone der Ostalpen – Bachsedimente. – Arbeitsgemeinschaft VOEST-ALPINE, Bundesversuchs und Forschungsanstalt Arsenal, Geologische Bundesanstalt, Wien 1998

Wassergütererhebungsverordnung BGBl. 338/1991

Wassergütererhebungsverordnung – WGEV, BGBl. 338/1991 idgF.



Umweltgeochemische Untersuchung der Bach- und Flusssedimente Kärntens

PETER KLEIN^{*)}, ALBERT SCHEDL^{*)}, HERBERT PIRKL^{**)},
SEBASTIAN PFLEIDERER^{*)}, EDITH HASLINGER^{*)} & HASSAN NEINAVAIE^{***)}

Die Präsentation stellt geochemische Untersuchungen von Bach- und Flusssedimentproben des Bundeslandes Kärnten vor. Die Auswertungen stützen sich einerseits auf die Beprobung und Analytik des Kristallins der Zentralzone im Norden des Bundeslandes in den Jahren 1981 bis 1987 (THALMANN et al., 1989), andererseits auf Beprobung und Analytik der südlichen Gebiete (Gailtaler Alpen, Karnische Alpen, Karawanken) im Jahre 2005 (KLEIN et al., 2006). Der Datensatz der nördlichen Gebiete umfasst die Ergebnisse einer Multielementanalytik der Kornfraktion < 180 µm an 5114 Probepunkten, im südlichen Teil wurden die Fraktionen <180µm und <40µm an 379 Probepunkten analysiert. Aus beiden Datensätzen können die Gehalte an Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn und Zr der Kornfraktion <180µm über das gesamte Bundesland hinweg verglichen und interpretiert werden.

Univariate Darstellungen der räumlichen Verteilung von einzelnen Elementgehalten werden benutzt um einerseits die lithologische Gliederung entsprechend der aktuellen lithologischen Karte 1:200.000 Kärntens (UNTERSWEIG et al., 2008) widerzuspiegeln, andererseits aber auch manche Bergbauggebiete und Vererzungen hervorzuheben. Faktorenanalysen, also Kombinationen von ausgewählten Elementen, werden angewendet, um einzelne Gesteinstypen innerhalb tektonischer Einheiten (z.B. Gneise des Tauernfensters) zu differenzieren, Vererzungstypen (z.B. Blei-Zink-Vererzungen der Gailtaler Alpen) zu identifizieren, sowie deren Auswirkungen auf die Umwelt, d.h. Transport und Anreicherung im Sediment, aufzuzeigen. Geogene Hintergründe werden ebenso abgeleitet wie das Ausmaß anthropogener Belastungen. Insbesondere für die letztgenannten Auswertungen werden, wo vorhanden, die Analysen der Kornfraktion <40µm und Bestimmungen der Mineralphasen unterstützend herangezogen (NEINAVAIE & PIRKL, 1996). Regionale Verteilungen von Elementgehalten bezogen auf morphologische Einzugsgebiete und entlang größerer Flussläufe (Drau, Gail) zeigen großflächige Muster in Abhängigkeit von geologischen Einheiten und lokalisieren stärker belastete Flussabschnitte. Die Bedeutung der Ergebnisse für umweltgeochemische Fragestellungen, wie z.B. geogene Ursachen höherer Konzentrationen von Schwermetallen in Böden, Gewässern oder Grundwässern, wird diskutiert.

Literatur

- KLEIN, P., PIRKL, H., SCHEDL, A. & ATZENHOFER, B.: Umweltgeochemische Untersuchung der Bach- und Flusssedimente Kärntens auf Haupt- und Spurenelemente zur Erfassung und Beurteilung geogener und anthropogener Schadstoffbelastungen („Umweltgeochemie Kärnten“). Projekt KC-30 Jahresbericht 2005. – Unveröffentl. Bericht, Wien (Geol. B.-A.) 2006.
- NEINAVAIE, H. & PIRKL, H.: Bewertung von Schwermetallverteilungen in Böden und Flusssedimenten mit Hilfe angewandter mineralogischer und geostatistischer Werkzeuge. – Berichte der Geologischen Bundesanstalt, 34, Wien 1996.
- THALMANN, F., SCHERMANN, O., SCHROLL, E. & HAUSBERGER, G.: Geochemischer Atlas der Republik Österreich 1:1.000.000 – Böhmerische Masse und Zentralzone der Ostalpen (Bachsedimente <0,18 mm). – Wien (Geol. B.-A.) 1989.
- UNTERSWEIG, T., HEINRICH, M., BERKA, R., MOSHAMMER, B., POLTNIIG, W., POSCH-TRÖZMÜLLER, G., SCHUSTER, R., LIPIARSKI, P., LIPIARSKA, I. & ATZENHOFER, B.: Kompilierte Geologische Übersichtskarte Kärnten 1:200.000. – Wien (Geol. B.-A.) 2008

^{*)} Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, A 1030 Wien.

peter.klein@geologie.ac.at, albert.schedl@geologie.ac.at, sebastian.pfleiderer@geologie.ac.at, edith.haslinger@geologie.ac.at.

^{**)} GeoÖko, Gentzgasse 17/1/6, A-1180 Wien.

herbert.pirkl@chello.at.

^{***)} Römerweg 43/Top 2, A- 6372 Oberndorf.
neinavaie@a1.net.

Geochemie-Datenbanken in der Geologischen Bundesanstalt

PJOTR LIPIARSKI*) & HERBERT PIRKL**)

In der Geologischen Bundesanstalt bestehen aktuell mehrere Datenbanken mit geochemischen Daten. Seit der Durchführung des Projekts „Hintergrundwerte oberflächennaher Grundwässer (GEOHINT)“ werden hydrochemische Daten in einer eigenen zentralen Datenbank verwaltet, die laufend ergänzt und weitergeführt wird. Für die Analyseergebnisse aller Projekte der Bach- und Flusssedimentgeochemie (<180 µm, <40 µm) wurde ebenfalls eine zentrale Datenbankstruktur geschaffen, die Multielementanalytik von über 60000 Probenpunkten in Österreich enthält. Datenbanken für gesteins- und bodengeochemische Daten sind in Teilbereichen als lokale Datenbanken bereits vorhanden und werden in den nächsten Monaten als zentrale Einheiten innerhalb der Geologischen Bundesanstalt ausgebaut.

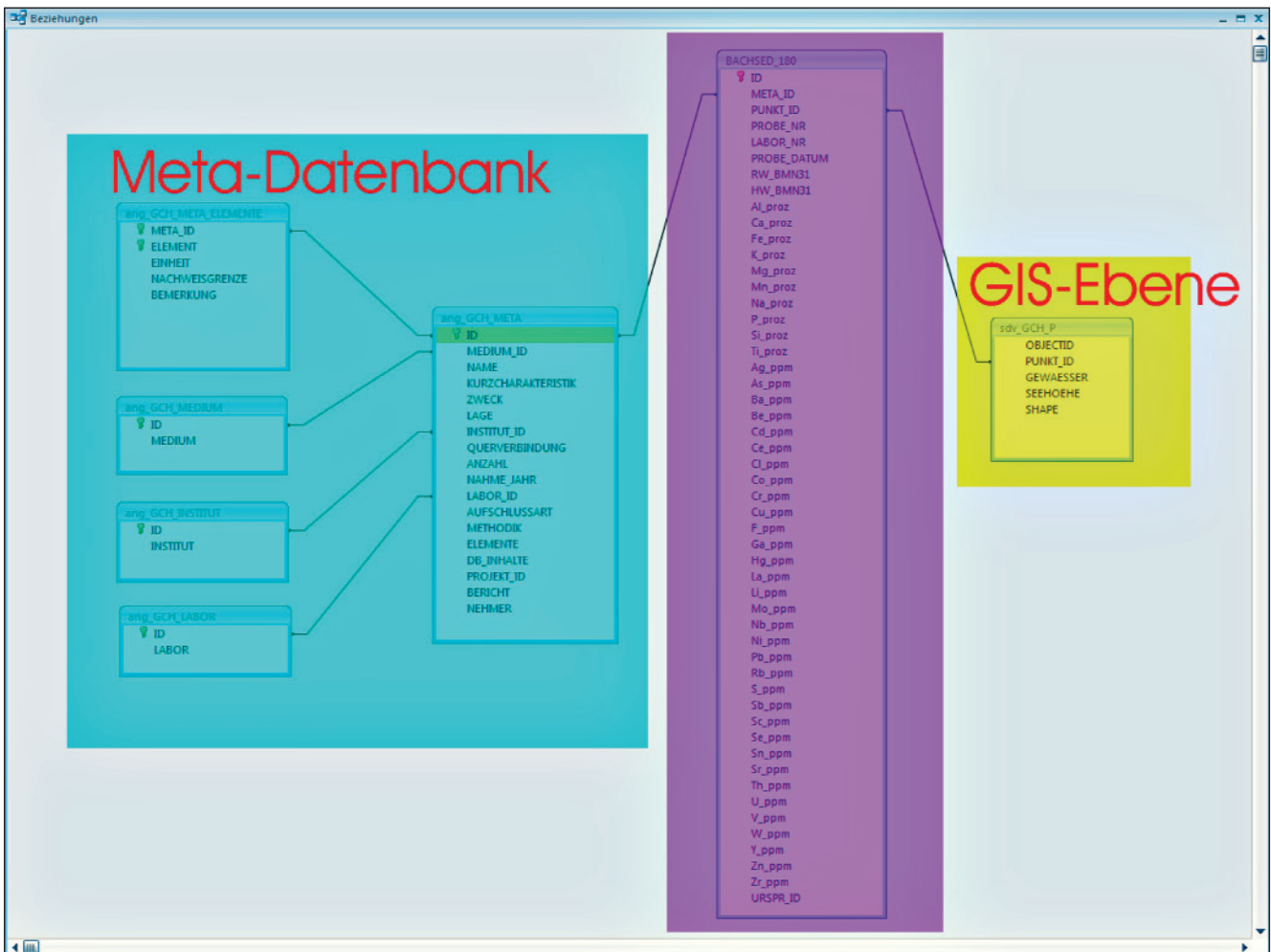


Abb. 1:
Struktur der Meta-Datenbank und deren Anbindung an die Datenbank Bach- und Flusssedimentgeochemie 180 µm.

*) Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, A 1030 Wien.
pjotr.lipiarSKI@geologie.ac.at.

**) GeoÖko, Genthgasse 17/1/6, A-1180 Wien.
herbert.pirkI@chello.at.

Mit der sogenannten „Mineralphasen-Datenbank“ existiert darüber hinaus noch eine Datenbank für mineralogisch-mikrochemische Detailuntersuchungen an geogenen und anthropogenen/technogenen Mineralphasen. Die zentrale Schnittstelle zu diesen Fachdatenbanken ist eine Metadatenbank, die ebenfalls als Datenbank strukturiert wurde. Sie ist primäre Informationsebene über vorhandene geochemische Daten, deren Randbedingungen bei Probenahme und Analytik, deren Projektbeschreibungen und Literatur-/Berichtsbezug (Abb. 1). Die direkte Verbindung zwischen Meta-Datenbank, Analysendatenbanken und den GIS-Ebenen ermöglicht unter anderen diversen räumlichen Abfragen (Abb. 2).

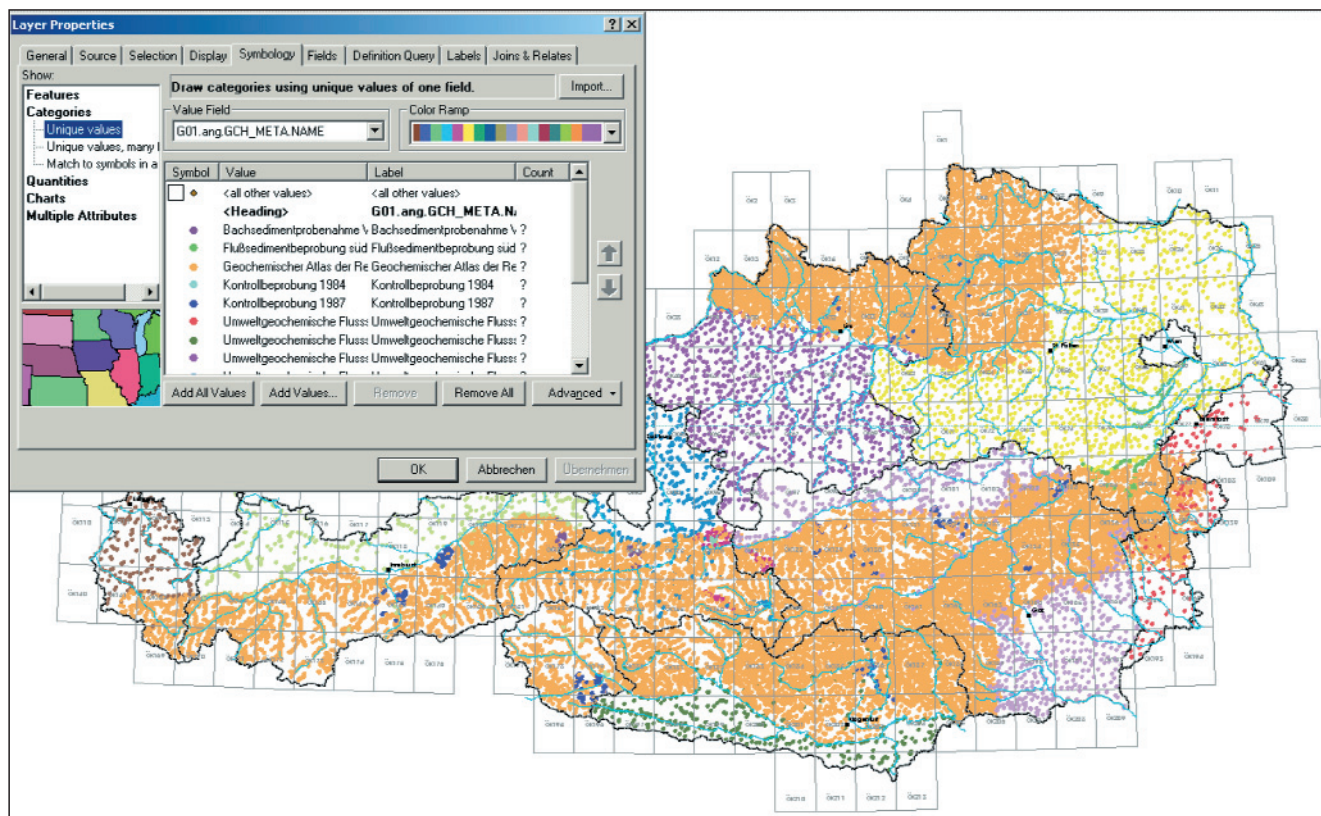


Abb. 2. Räumliche Darstellung der Bachsedimentbeprobung nach Projekt.

Metadateninformation, Fachdatenbanken und GIS-Tools stellen also gemeinsam eine leistungsfähige Plattform zur Anwendung und Interpretation geochemischer Daten im Zuge von umweltgeologischen Fragestellungen in der Geologischen Bundesanstalt dar (Abb. 3).

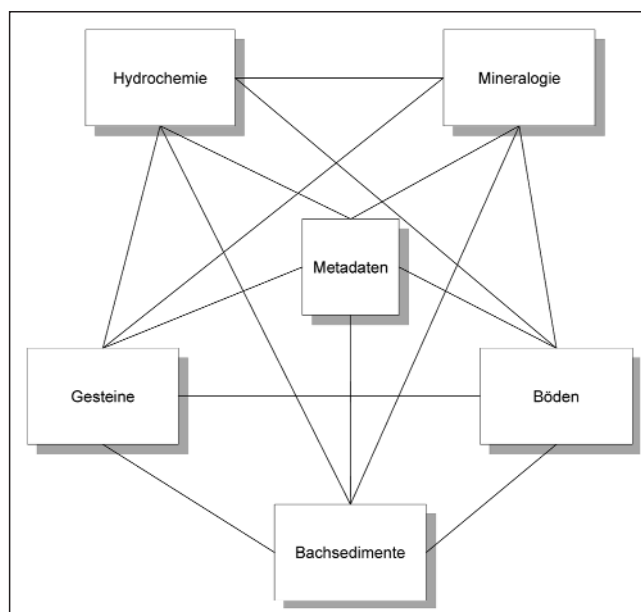


Abb. 3. Prinzipielle Struktur und Verknüpfung der Datenbanken mit geochemischen Inhalten an der Geologischen Bundesanstalt.



Mineralogisch-mikrochemische Untersuchungen (Mineralphasenanalytik) als unterstützende Tools für die Interpretation (umwelt-)geochemischer Analyseergebnisse

HASSAN NEINAVAI* & HERBERT PIRKL** & ALBERT SCHEDL***

Aufbauend auf den Erfahrungen der Geowissenschaften hat sich im Rahmen von zahlreichen (umwelt-)geochemischen Projekten und Forschungsprogrammen die mineralogisch-mikrochemische Untersuchung (Mineralphasenanalytik) verschiedener Umweltmedien (Flusssedimente, Böden, Humusaufgabe, Haldenproben, Schneeproben, Staubproben u. a.) als flankierende Untersuchungsmethodik zur Charakterisierung und Bewertung von Schwermetallverteilungen etabliert (NEINAVAI & PIRKL, 1996; NEINAVAI et al. 2000; PIRKL & NEINAVAI, 2002). Neben der qualitativen und quantitativen Beschreibung von Spurenelementgehalten in verschiedenen Mineralphasen ermöglicht diese Methodik ein sehr präzise Differenzierung von geogenen und anthropogen/technogen bedingten Schwermetallquellen, was durch konventionelle chemische Analysen allein nicht immer bewerkstelligt werden kann. Die Mineralphasenanalytik wird in Österreich seit 1980 für Zwecke der Rohstoffforschung eingesetzt. Projektmäßig wird sie seit 1993 in enger Kooperation zwischen dem Büro Dr. PIRKL/GEOÖKO und der Geologischer Bundesanstalt umgesetzt. Auf dem spezifischen Gebiet der Feinstaubuntersuchung besteht seit 2000 eine zusätzliche Zusammenarbeit zwischen Geologischer Bundesanstalt und Umweltbundesamt.

Die methodische Vorgehensweise hat sich im Zuge der verschiedenen Forschungsprojekte und den häufig geänderten Fragestellungen kontinuierlich weiterentwickelt und verfeinert. Die relativ aufwendige Beprobungs-, Aufbereitungs- und Präparationstechnik des Probenmaterials (überwiegend magnetische Kornfraktion <0,7 mm) variiert entsprechend den unterschiedlichen Umweltmedien. Die mineralogisch-mikrochemischen Untersuchungen basieren im Wesentlichen auf lichtoptischen Untersuchungen mittels Durchlicht- und Auflichtmikroskopie bzw. auf semiquantitativer/quantitativer Mikroanalytik mittels Mikrosonde/EDAX. Im sektoralen Bereich der Feinstaubuntersuchungen in Zusammenarbeit mit dem Umweltbundesamt werden zusätzlich Struktur- und Form-Untersuchungen sowie Analytik mittels REM bzw. EDX durchgeführt.

Die Erfahrungen aus den bisherigen Anwendungsbereichen zeigen, dass die Methodenkombination Geochemie/Mineralogie in der Umwelt- und Rohstoffforschung routinemäßig einsetzbar ist bei:

- der Ermittlung und Ableitung der tatsächlichen Quellen von Spurenelement- und Schwermetallgehalten im Zuge von geochemischen Anomalieauswertungen,
- der Trennung geogener von anthropogener/technogener Spuren- und Schwermetallverteilungen in verschiedenen Umweltmedien,
- der Beschreibung von Mineralphasen als technogene Emissions-Indikatoren,
- der Unterscheidung von Staubemissionen aus unterschiedlichen Produktionsschritten eines Industriebetriebes und der konkreten Verfolgung der jeweiligen Emissions-/Immissions-Pfade,
- der Unterscheidung von Staubemissionen unterschiedlicher, benachbarter Industrie-/Gewerbebetrieben in Umweltbeweisverfahren,
- der Differenzierung von aktuellen und historischen Belastungen, z. B. an Umweltmonitoring-Messpunkten (BZI, WGEV);
- der geochemischen Charakterisierung von Haldenmaterial und deren Emissionsverhalten und
- der Abschätzung der Verwitterbarkeit schwermetallführender Phasen (Schwermetallaustragsrisiko).

Konkret wurden mineralogisch-mikrochemische Untersuchungsmethoden in Österreich bisher zur Bewertung von Schwermetallanreicherungen bei folgenden Schwerpunktsprojekten/-programmen eingesetzt:

*) Römerweg 43/Top 2, A- 6372 Oberndorf.
neinavaie@a1.net.

**) GeoÖko, Gentszgasse 17/1/6, A-1180 Wien.
herbert.pirkl@chello.at.

***) Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, A 1030 Wien.
albert.schedl@geologie.ac.at.

Projekte/Inhalte	Untersuchungsziele	Probenmedien
Rohstoffsuche/Prospektion	Charakterisierung von Anomalien, Detailsuche nach Vererzung im Anstehenden	Schwermineralwaschproben Bodenproben Gesteinsproben
Charakterisierung historischer Bergbaugebiete, Bewertung von Bergbauhalden	Detaillbeschreibung der Erze nach Genese und Zusammensetzung; Hinweise auf Stoffflüsse (Austrag von Schwermetallen) über die Beschreibung von Verwitterungsvorgängen	Bodenproben Gesteinsproben
Trennung geogener von anthropogenen Schwermetallverteilungen im Naturraum (Abb. 1) von Bergbauhalden	Konkrete Unterscheidung der Quellen; Trennung oft sich überlagernder, sehr ähnlicher Schwermetallkombinationen	Bachsedimentproben, Bodenproben
Charakterisierung von Emittenten (Abb. 2)	Nachweis und Beschreibung von Emissions-Immissions-Pfaden bei Eisen- und Stahlverhüttung, Metallverarbeitung, kalorischen Kraftwerken, Zement- und Glasproduktion, u.a.	Bodenproben Schneeproben Staubproben von freien Oberflächen
Charakterisierung von Immissionen/aquatisch	Feste Einträge in Gewässer aus Gewerbe und Industrie, sowie Siedlungsgebieten	Fluss-/Bachsedimentproben
Charakterisierung von Immissionen/terrestrisch	Staubeinträge in Ballungsgebieten und/oder Infrastruktureinrichtungen	Staubproben aus Staub-Sammeleinrichtungen

Um die Vielzahl der bereits vorhandenen mineralogisch-mikrochemischer Untersuchungen für zukünftige Nutzungen in strukturierter Form zugänglich zu machen, wurden die bisher analog vorliegenden komplexen Untersuchungsergebnisse in einem digitalen Informations- und Dokumentationssystem für Mineralphasen („Mineralphasen-Atlas“) erfasst (NEINAVAIIE et al., 2008). In der Datenbank finden sich neben Metainformationen zu Projekt und Probepunkt detaillierte Phasenbeschreibungen mit Informationen über analysierte Spurenelementgehalte, Genese (technogen/geogen) sowie eine verknüpften Bilddatei (Schliff- oder Elementverteilungsbilder). Aktuell sind über 300 Einzel-

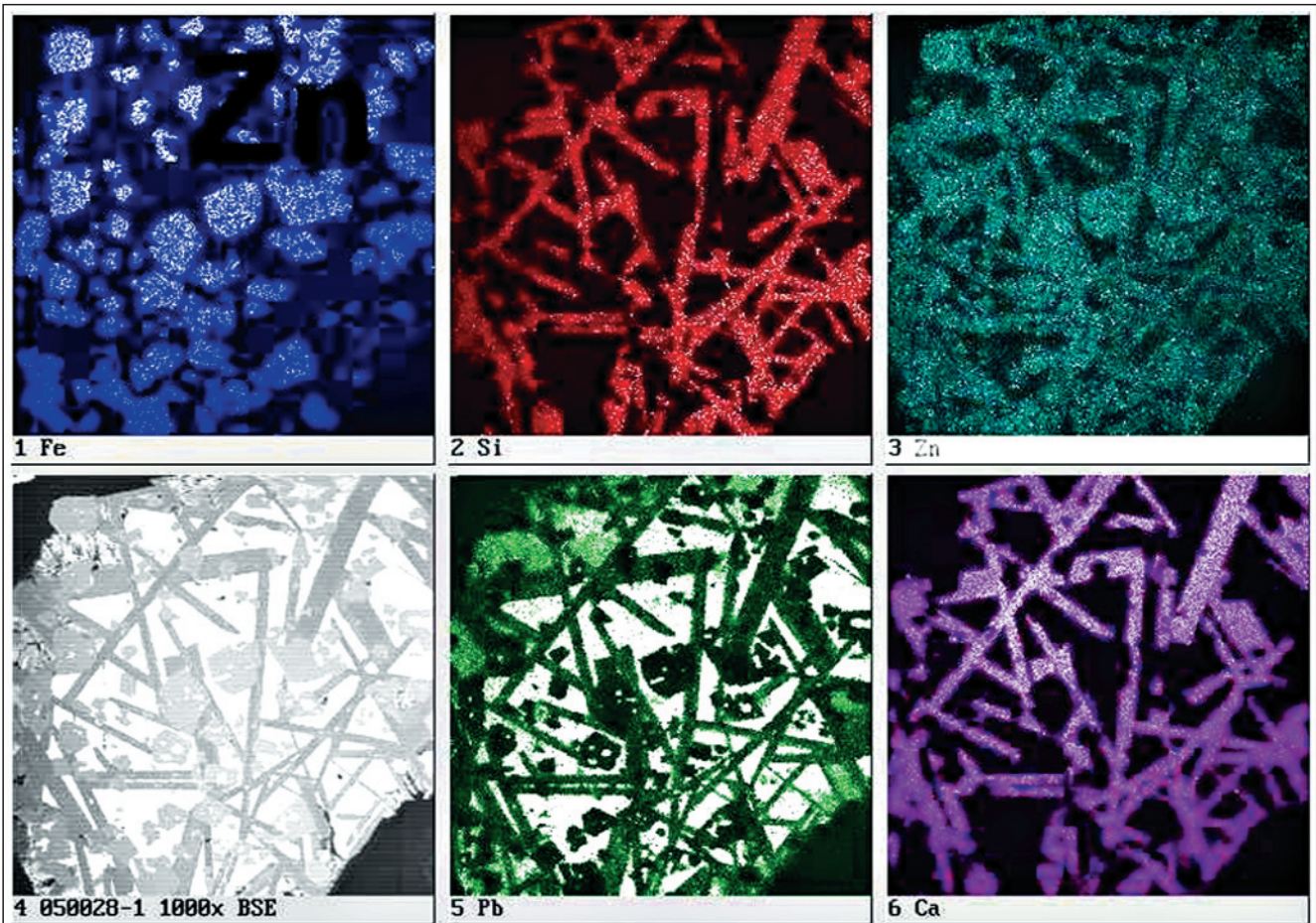


Abb. 1. Elementverteilungsbilder von Eisen, Silizium, Zink, Blei und Calcium in technogener Phase (Blei-Zink-Schlacke); Bachsedimentprobe aus dem Weissenbach/Kärnten

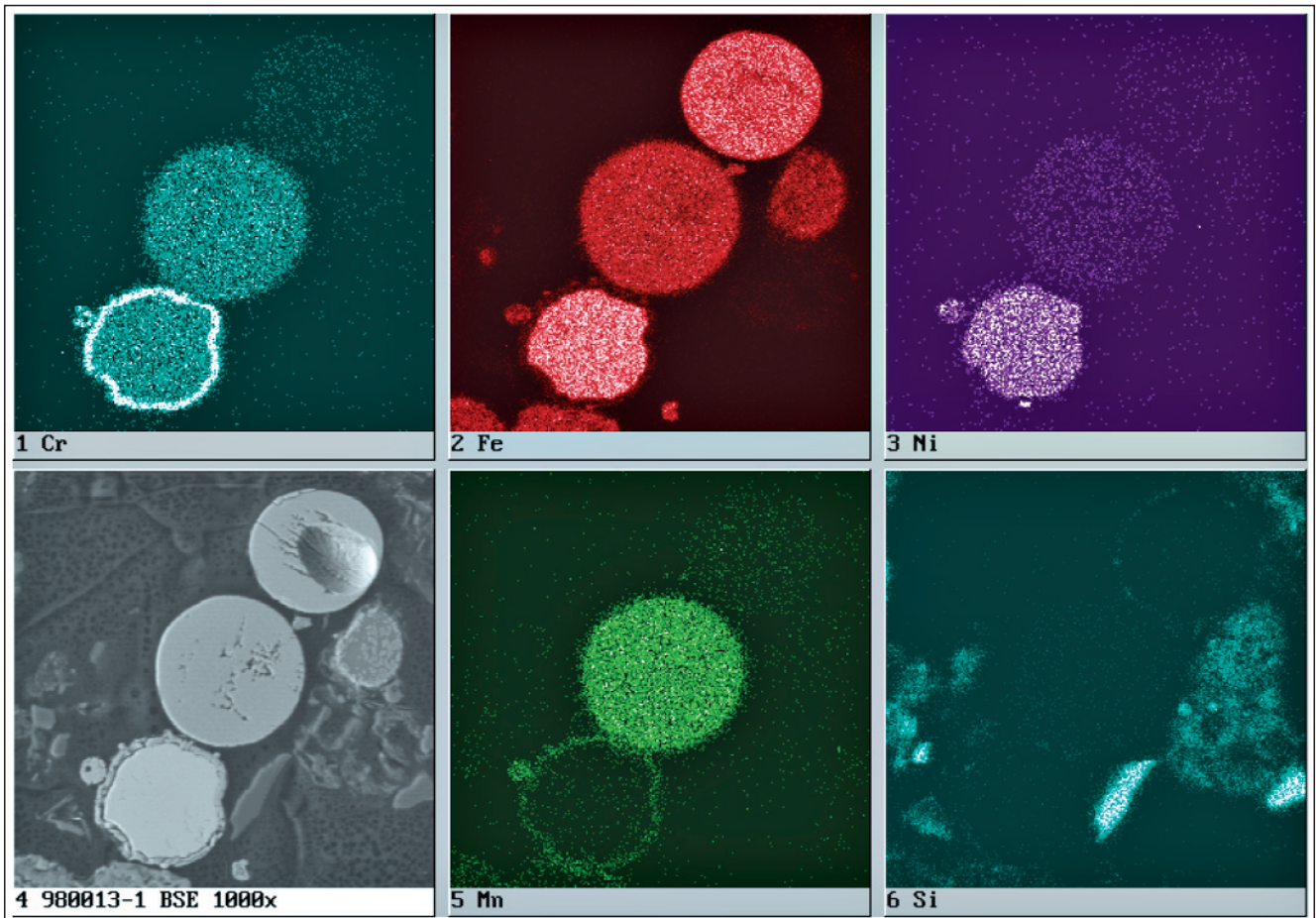


Abb. 2.
 Beispiel für Staubphase in Bodenprobe aus Nahbereich eines metallverarbeitenden Betriebes bei Ternitz.
 Elementverteilungen von Cr, Fe, Ni, Mn und Si in (Cr,Ni,Fe)-Legierung, (Fe,Mn,Cr)-Mischoxid (mittlere Kugel) und (Fe,Mn)-Mischoxide.

proben aus 26 Forschungsprojekten mit über 6600 verknüpften Phasen und einer Bilddatei von über 3200 Abbildungen in der Datenbank integriert. Das Dokumentationssystem wird dynamisch fortgeführt und teilweise auch noch durch Einbindung älterer Untersuchungsdaten ergänzt

Literatur

- NEINAVAI, H. & PIRKL, H.: Bewertung von Schwermetallverteilungen in Böden und Flusssedimenten mit Hilfe angewandter mineralogischer und geostatistischer Werkzeuge. – Berichte Geol. Bundesanstalt, 34, Wien 1996.
- NEINAVAI, H., PIRKL, H., LIPIARSKI, P. & SCHEDL, A.: Dokumentation mineralogisch-mikrochemischer Untersuchungen (Phasenanalysen) in Form eines Mineralphasenatlas – Unterstützende Tools für die Interpretation geochemischer Analyseergebnisse. – Unveröffentl. Bericht, Wien (Geol. B.-A.) 2008
- NEINAVAI, H., PIRKL, H. & TRIMBACHER, C.: Herkunft und Charakteristik von Stäuben. – Berichte Umweltbundesamt, BE-171, Wien 2000
- PIRKL, H. & NEINAVAI, H.: Mineralogisch-geochemische Methoden zur Bewertung der Umweltrelevanz in Staubdepositionen. – Unveröffentl. Bericht GeoÖko, Wien 2002.



Temporal and Spatial Variations of Geo-Environmental Parameters in Soil, Rock and Groundwater Samples of the Northern Calcareous Alps in Austria

SEBASTIAN PFLEIDERER^{*)}, HEINZ REITNER^{*)}, HERBERT PIRKL^{**)}, PETER KLEIN^{*)} & MARIA HEINRICH^{*)}

The objective of this poster is to present geochemical analyses of groundwater, soils and rocks in the Northern Calcareous Alps, to characterise their temporal dynamics and spatial variations and to study environmental processes such as buffering and sorption in soils and mineralization of groundwater travelling through soils and rocks.

The study area is situated in Upper and Lower Austria between the rivers Enns and Ybbs/Schwarzois and covers approximately 590 km². Geological formations predominantly consist of carbonate and siliciclastic rocks of Triassic, Jurassic and Cretaceous age and quaternary moraines and terraces. Land use ranges from agriculture to forestry and, to a lesser extent, industry and tourism.

Over the last ten years groundwater samples taken from all main geological formations have been analysed for major and minor ion content as well as for trace element concentrations (HEINRICH et al., 1995 & 2000; DECKER et al., 1998; PFLEIDERER et al., 1999). Complementary rock and soil samples were taken in order to correlate their chemical composition with hydrochemical facies and to follow the flux of chemical substances resulting from atmospheric deposition, soil formation, rock dissolution and groundwater discharge into surficial waters (PIRKL, 1999).

Field measurements of springs sampled on a monthly basis include readings of electrical conductivity, water temperature, pH-value, redox potential oxygen content, and discharge. Chemical analyses quantify the concentration of Ca, Mg, Na, K, SO₄, HCO₃, Cl, F, NO₃, (major ions) and H₂SiO₃, Cd, Cr, Cu, Pb, Zn, Al, Fe, Sr, Mn and Li (trace elements). Rocks samples from all main geological formations were analysed with respect to SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, CO₂, SO₃, (major oxides) and Ba, Sr, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sr, V and Zn (trace elements). Soil samples were analysed in four ways:

- extract of water-soluble substances.
- exchangeable cations after dissolving the sample in lithium chloride.
- substances mobilised through weak acid after dissolving the sample in hydrochloric acid and
- total content after dissolving the sample in nitrohydrochloric acid (aqua regia extract).

Field observations of soil profiles include vegetation, morphology (slope and aspect), thickness and pH of individual soil horizons.

A homogeneous, well-documented, geo-referenced data set exists now in digital format describing major chemical parameters and trace element concentrations in all main rock and soil formations and springs within the study area. For soil and groundwater, multiple sampling allows for time series analysis over long periods. The poster illustrates results of

- rock sample analyses specific to geological formations;
- soil samples for particular morphological, geological and vegetation conditions and
- time series of groundwater samples of natural springs in various hydrogeological settings.

Methods to assess temporal and spatial variations include univariate, bivariate and multivariate statistics such as principal component analysis and discriminant analysis. Rather than modelling spatial variations within one unit (kriging within one rock type, soil type or aquifer), the methods are used to sufficiently describe, and distinguish between, populations of different units. Results show that detailed sampling strategies are needed to characterise the geochemical setting of the study area and to reveal long-term trends within the data.

Preliminary interpretation of results indicate high temporal variations in trace element concentrations of groundwater samples, good correlation between main water chemistry and lithological composition of the respective catchment areas, and moderately high heavy metal contents in sediments with terrigenous influence. Soil formations on these rocks show risks of acidification.

^{**)} Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, A 1030 Wien.
sebastian.pfleiderer@geologie.ac.at, heinz.reitner@geologie.ac.at, herbert.pirkl@chello.at, peter.klein@geologie.ac.at, maria.heinrich@geologie.ac.at

^{*)} GeoÖko, Gentzgasse 17/1/6, A-1180 Wien.
herbert.pirkl@chello.at.

References

- DECKER, K., HEINRICH, M., KLEIN, P., KOÇIU, A., LIPIARSKI, P., PIRKL, H., RANK, D. & WIMMER, H.: Karst springs, groundwater and surface runoff in the Calcareous Alps: assessing quality and reliance of long-term water supply. - Proceedings of the HeadWater'98 Conference, IAHS Publ. no. 248, p 149-156, Meran, 1998.
- HEINRICH, M., BRÜGGEMANN, H., DECKER, K., KLEIN, P., KOÇIU, A., KOLLMANN, W., LIPIARSKI, P., PAVLIK, W., PIRKL, H. & WIMMER, H.: Wasserhöffigkeit und Wasserqualität sowie deren langfristige Sicherung in kalkalpinen Einzugsgebieten am Beispiel eines N-S-Streifens in den niederösterreichischen Kalkalpen zwischen Ybbsitz und Göstling. - Final Report (Project NA6p), 264 pages, Geol. Bundesanstalt Wien, 1995.
- HEINRICH, M., PFLEIDERER, S., DECKER, K., KLEIN, P., KOÇIU, A., KREUSS, O., LIPIARSKI, P., PIRKL, H., UMFER, TH., RANK, D., PAPESCH, W., REITNER, H., SCHARBERT, S., WIMMER, H. & WIMMER-FREY, I.: Geohydrologie Karstquellen und Grundwässer Ybbsitz - St. Georgen - Hollenstein. - Final Report (Project NA6p/F), 137 pages, Geol. Bundesanstalt Wien, 2000.
- PFLEIDERER, S., ARNDT, R., HÜBL, G., RÖMER, A., BRÜGGEMANN, H., DECKER, K., HEINRICH, M., KLEIN, P., KREUSS, P., PIRKL, H., RANK, D., PAPESCH, W. & REITNER, H.: Geohydrologische und hydrogeologische, geochemische und tektonische Grundlagenstudie in den oberösterreichischen Kalkvoralpen nordöstlich der Enns. - Final Report (Project OA30), 121 pp, Geol. Bundesanstalt Wien, 1999.
- PIRKL, H.: Interpretation geochemischer Daten im Rahmen von Wasserhöffigkeits- und Naturraumpotentialprojekten. - 11S., Eisenerz, 1999

The Geochemical Atlas of Europe

CLEMENS REIMANN^{*)}, REIJO SALMINEN^{**)} & WALTER DE VOS^{***)}

Chemical elements are the basis of all life on earth. The documentation of the regional distribution and variation of all chemical elements at the Earth's surface in a variety of different sample materials is of importance for understanding plant and animal health and productivity and last but not least to identify possible threats to human health as early as possible (e.g. from too high or too low natural concentrations of elements like As, F, I, Mo, Rn, Se, U). The Geochemical Atlas of Europe shows the distribution of a wide selection of chemical elements and compounds in soils, stream sediments and water at the European Scale.

Some of the most important results are:

- Natural element concentrations in the different sample materials vary by up to 4 orders of magnitude on the European scale; most elements show much lower concentrations in northern than in southern Europe.
- Large scale geochemical patterns emerge, many unexpected, and most of these are caused by a combination of geology and climate.
- At the European Scale the distribution of elements in the surface environment is clearly governed by natural processes, anthropogenic contamination plays a minor role for most elements (an exception is NO₃ in stream water).
- The maps demonstrate that it is impossible to define one common „good quality“ value for Europe in any one of the sample materials.

The atlas demonstrates that low density continental scale geochemical mapping is viable and delivers important results for political decision makers at a very reasonable cost. Geochemical maps of Europe should be constructed for even more sample materials and clearly need to be consulted before any political decisions on expensive monitoring activities (e.g. of European soils or water) are taken. When studying the atlas maps it may appear surprising that such information was completely missing up to now. These maps provide the basis for understanding the processes determining the distribution of chemical elements at the Earth's surface, they provide the very foundation for regional geochemistry.

Reference

SALMINEN, R. (Chief-editor), BATISTA, M.J., BIDOVEC, M., DEMETRIADES, A., DE VIVO, B., DE VOS, W., DURIS, M., GILUCIS, A., GREGORAUSKIENE, V., HALAMIC, J., HEITZMANN, P., LIMA, A., JORDAN, G., KLAVER, G., KLEIN, P., LIS, J., LOCUTURA, J., MARSINA, K., MAZREKU, A., O'CONNOR, P.J., OLSSON, S.Å., OTTESEN, R.-T., PETERSELL, V., PLANT, J.A., REEDER, S., SALPETEUR, I., SANDSTRÖM, H., SIEWERS, U., STEENFELT, A. & TARVAINEN, T.: Geochemical Atlas of Europe. Part 1 – Background Information, Methodology and Maps. – 526p., Espoo (Geological Survey of Finland) 2005.

^{*)} Geological Survey of Norway, 7491 Trondheim, Norway

^{**)} Geological Survey of Finland, P.O.Box 96, 02151 Espoo, Finland

^{***)} Geological Survey of Belgium, Jennerstraat 13, 1000 Brussels, Belgium

R. Salminen (chief-editor)

GEOCHEMICAL MAPPING

Chemical elements are the basis of all life on earth.

The atlas shows the geographical distribution of elements and chemical compounds in soils, stream sediments and water at the European scale.

Internet version of the Atlas:
www.gtk.fi/publ/foregsatlas/

EuroGeoSurveys
The Association of Geological Surveys
of the European Union
3 Rue du Luxembourg,
B-1000 Brussels, Belgium

Tel.: +32 (0) 2 501 53 30
e-mail: info@eurogeosurveys.org
www.eurogeosurveys.org

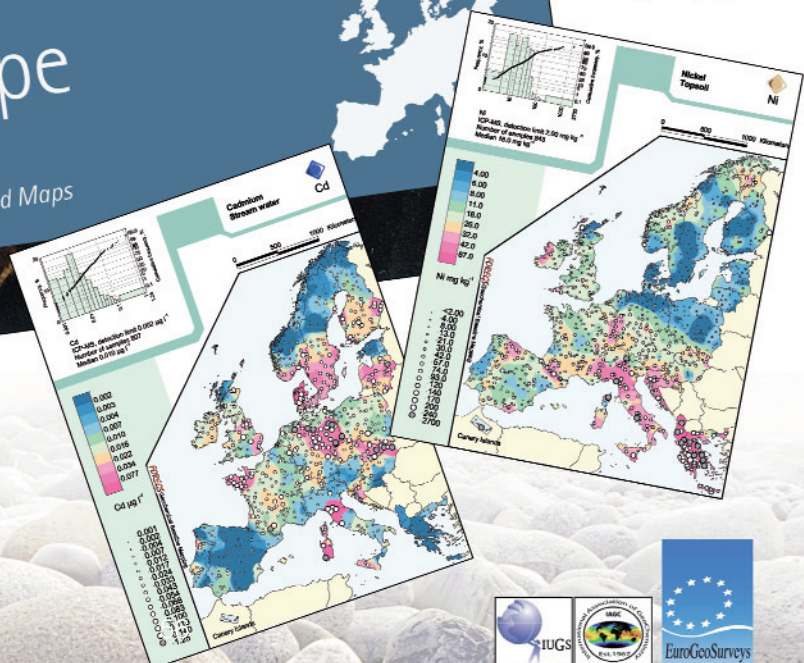
Geochemical Atlas of Europe

Part 1

Background Information, Methodology and Maps

RELEVANT FOR:

- Mineral Exploration
- Agriculture and Forestry
- Land use policy
- Health related research
- Environmental Policy



The EuroGeoSurveys Geochemical Atlas of Europe

Natural element concentrations in the different sample materials vary by up to 4 orders of magnitude on the European scale (e.g. *U* in stream water 4 orders of magnitude, *U* in subsoil 3 orders of magnitude).

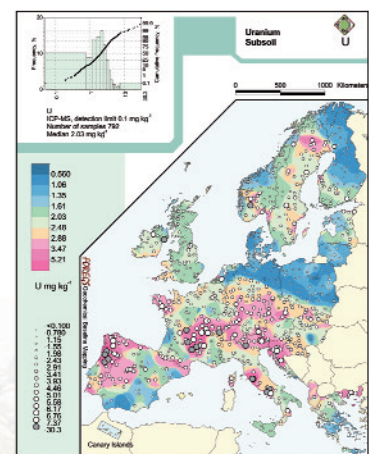
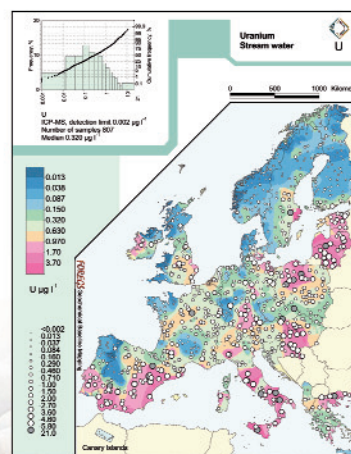
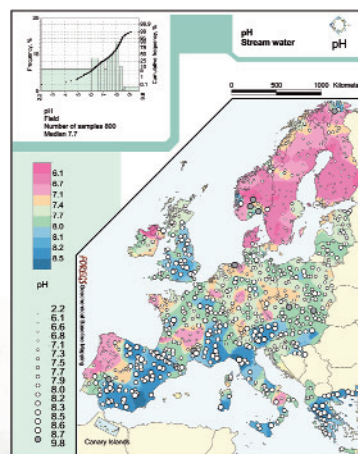
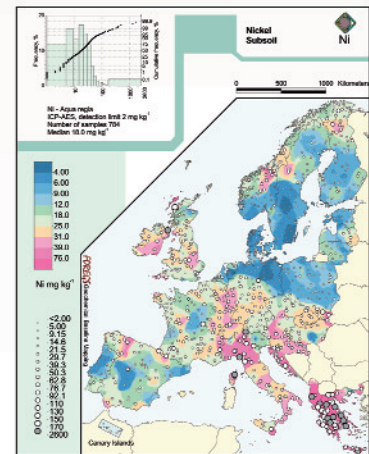
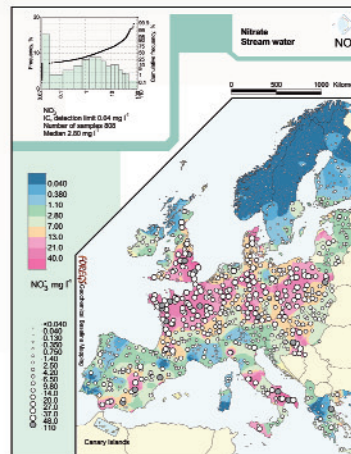
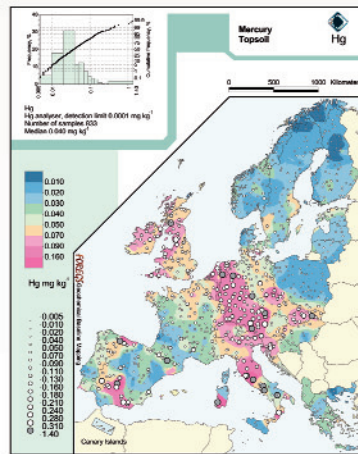
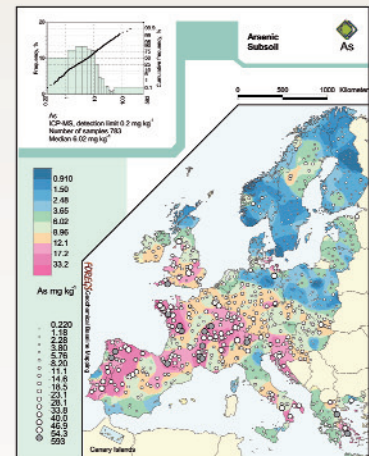
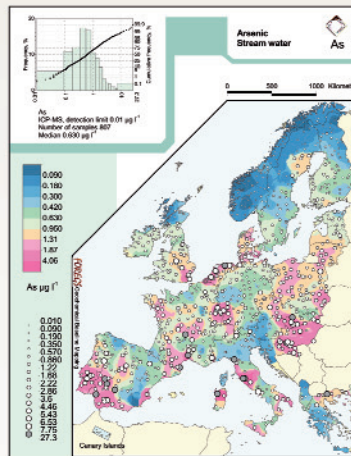
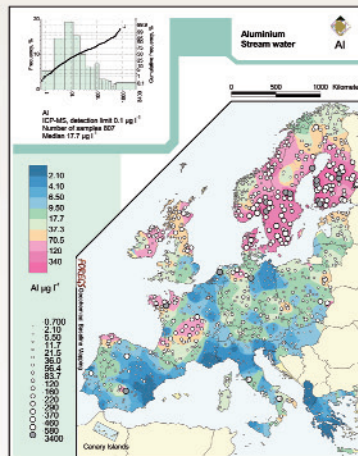
Large scale geochemical patterns emerge, most of these are caused by a combination of geology and climate (e.g. low pH in the stream waters in the Nordic countries causing high *Al*-concentrations).

At the European scale the distribution of elements in the surface environment is clearly governed by natural processes, anthropogenic contamination plays a minor role for most elements (for an exception see NO_3 in stream water).

Geology may appear far removed from human and animal health, however, rocks and minerals and the soils derived from these are the primary source of all elements that are critical to our well-being. Their distribution needs to be documented at the continental scale (e.g. *As*, *Ni*, *U*).

The maps demonstrate that it is impossible to define one common "good quality" value for Europe. Most elements show for example much lower element concentrations in northern than in southern Europe (e.g. *As*, *Ni*, *U* in subsoil).

Some maps show surprising patterns that still await interpretation (e.g. *Hg* in topsoil).



Internet version of the Atlas:
www.gtk.fi/publ/foregsatlas/

The Association of Geological Surveys of the European Union
 3 Rue du Luxembourg, B-1000 Brussels, Belgium

Tel.: +32 (0) 2 501 53 30
 e-mail: info@eurogeosurveys.org
 www.eurogeosurveys.org





Influence of Mining and Metallurgy on the Chemical Composition of Soil and Attic Dust in the Meža Valley (Slovenia)

ROBERT ŠAJN^{*)}

Introduction

The objective of geochemical investigations conducted in the Meža valley was to introduce attic dust as sampling material in the process of separation between natural distributions of chemical elements and historic anthropogenic anomalies, especially spatial distribution of heavy elements.

The Meža river valley cuts in its upper part through the Eastern Karavanke Mountains, and in its lower part through the Alpine mountains of medium height. In its upper part, the narrow valley is widened in two places, where two settlements, Črna and Mežica, have grown. In its lower part, settlements Prevelje and Ravne are placed. The upper part of the valley cuts mostly through Triassic limestone and dolomite. The lower part of the valley cuts through metamorphic rocks.

The Meža valley is strongly polluted with heavy metals due to mining and smelting, as well as its geogenic characteristics. The major pollutants are lead and zinc, which were being extracted in the upper part of the valley for more than 300 years. An ironworks located in the lower part of the valley also contributed to the pollution of the area during a 150-year operating period.

Materials and Methods

On the basis of the results of previous studies, we defined a 100 km² research area extending from Črna to Ravne. The entire research area was covered with a mesh of a density of 1 sample per km². In densely populated urban areas the mesh density was increased. A group of 115 sample points were defined. At each point, a sample of soils and a sample of attic dust are taken.

Attic dust samples are brushed from the parts of wooden roof construction that were not in contact with roof tiles or floor. Soil samples were taken from a depth of up to 5 cm. Soils in gardens and green spaces along roads were sampled in towns, while pasture soils were sampled outside the populated areas.

All samples were air-dried. The size fractions of attic dust smaller than 0.125 mm are prepared for a chemical analysis by sieving. Soil samples are gently crushed then the fraction smaller than 2 mm was pulverized. Analysis for 41 chemical elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Ti, Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn and Zr) was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after (total) four-acid digestion (mixture of HClO₄, HNO₃, HCl and HF at 200°C). Hg was determined with cold vapor atomic absorption spectrometry CV-AAS after aqua regia digestion (mixture HCl, HNO₃ and water at 95°C).

Results and Discussion

The major geochemical association consists of Al, Ba, Ce, Co, K, La, Li, Na, Nb, Rb, Sc, Th, Ti and V. High concentrations of those elements are characteristic for lower part of the Mežica valley, while lower values are significant for the attic dust. Their distribution results from natural processes, such as weathering of metamorphic and magmatic rocks. Contents of the above mentioned chemical elements in the sampling material oscillate, with some exceptions, within the Slovenian average.

High concentrations of the geochemical association Ca and Mg are characteristic for the carbonate rock areas in the upper part of the Meža valley. Concentrations of Ca and Mg (with the exception of the area around Ravne na Koroškem) exceed the Slovenian average for about four times.

Geochemical anomaly resulting from the production of lead shows high contents of Ag, As, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb, S, Sb, Sn and Zn. Content of elements in the chemical association change according to the type of sampling material and distance from the source of contamination. Contents in the soils of the lower Meža valley oscillate within the Slovenian average, while in the soils around Mežica, Žerjav and Črna they exceed the Slovenian average about four times. Anthropogenic source of the mentioned chemical elements is especially obvious in the case of attic dust. Contents of those chemical elements exceed the Slovenian average a few tenth times. The form of a pollution halo

^{*)} Geological Survey of Slovenia, Department for Geochemistry and Environmental Geology, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenia.
robert.sajn@geo-zs.si

depends strongly on morphology, height above sea level and local winds. Highest contents of the mentioned chemical elements were found in the soils and especially attic dust in the areas around Žerjav and Črna. The main source of the geochemical anomaly was smelting of lead ore from the middle of the 17th century to the 1990-ies. Geochemical association which was formed as a result of production of iron includes Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni and W. The contents of those elements in soils are not higher than the Slovenian average, while the contents in attic dust exceed the Slovenian average for about four times. The area of heightened contents of Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, W includes the entire lower part of the Meža valley, and especially the areas around Prevalje and Ravne. The source of high contents of those chemical elements is, according to the shape of the halo, past and present metallurgic activity.

Influence of Mining and Smelting on Chemical Composition of Soil around the Abandoned Pb Mine Sitarjevec and the Pb Smelter Litija

ROBERT ŠAJN*) & MATEJA GOSAR*)

Introduction

In the municipality of Litija, an abandoned mine Sitarjevec and a few smaller mines are situated scattered in the hills of the river Sava and form a productive mining field, about 10 km² wide. Mining in this region began in the Roman period, which is proven by archaeological artefacts. From the middle ages to 1965, with a small interruption, Pb, Zn, Hg, Ag ore and mineral barite had been produced in this region. We assumed that mining and processing of those metals had noticeable influence on the environment. The aim of the presented study was to calculate the rate of progressing soil pollution with heavy metals as a consequence of mining and smelting.

Materials and Methods

The study area (30 km²) is covered by a soil sampling grid 500 by 500 m (120 sampling locations). In each point, samples of topsoil (0-5 cm) and deeper soil horizon (20-30 cm) were collected. The methods of sampling, sample preparation and analyses of the results were consistent with the recommendation of the IGCP and FOREGS geochemical mapping project. Analysis for 41 chemical elements (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Ti, Ag, As, Au, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Hf, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn and Zr) were performed by means of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after four-acid digestion. Hg was determined with cold vapour atomic absorption spectrometry CV-AAS after aqua regia digestion.

Results and Discussion

Two geogenic and two anthropogenic geochemical associations were established on the basis of: visually indicated similarity of geographic distribution of elemental patterns and with comparisons of basic and multivariate statistics (cluster and factor analyses).

The main geogenic association connects Ce, Cr, Fe, Hf, Nb, La, Th, Ti, Ta, U, V, W and Zr. Significant for geogenic geochemical associations are higher concentrations of elements in the deeper horizon of soil (20-30 cm) than in the topsoil (0-5 cm). High contents of those elements are characteristic of soils developed on the old Sava river terraces. The second group links Al, Ba, K, Li, Rb, and Sc. High concentrations of those elements is characteristic of carbonate claystones, while low concentrations is characteristic of carbonate sandstones.

For anthropogenic geochemical associations, higher concentration of elements in the topsoil (0-5 cm) than in the deeper soil horizon (20-30 cm) is significant. The geochemical association (As, Mo, Hg, Pb, Sb and Sn) is typical for past mining and smelting activities. The highest content of those metals is significant for the areas around the Pb mine Sitarjevec and former Pb smelter Litija. Low concentrations are characteristic for alluvial sediments of the river Sava. The second association links typical elements (Ca, Mg, Sr) for alluvial sediments of the river Sava and heavy metals (Cd, Co, Cu, Ni, Mn and Zn), which appear mainly as a consequence of ferrous metallurgy in the Jesenice area in the upper part of the Sava valley.

Our study was focused on toxic elements (Pb, Zn, Cu, As, Cd, Mo, Ni, Co, Cr and Hg), some of which are present in soil with the concentrations well above the global soil means. Pb, As and Hg, with topsoil medians of 120 mg/kg, 14 mg/kg and 0.35 mg/kg, respectively, exceeded the means for Slovenian soils. According to the Slovenian law and the New Dutchlist is the critical or action value of the analyzed elements exceeding in an area of 1.6 km². Pb pollution is the most significant.

*) Geological Survey of Slovenia, Department for Geochemistry and Environmental Geology, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenia.
robert.sajn@geo-zs.si, mateja.gosar@geo-zs.si.



Heavy Metals in Alluvial Sediments of the River Drava (Slovenia and Croatia)

ROBERT ŠAJN^{*}) JOSIP HALAMIĆ^{**}), ZORAN PEH^{**}), LIDIJA GALOVIĆ^{**})

Introduction

Geochemical research of soil, stream and overbank sediments as well as rocks in Slovenia and Croatia has been carried out continually within the last two decades. Its objectives were to obtain geochemical data, especially content of heavy metals in topsoil and bottom soil horizons in the valley of the river Drava. Research works has been focused on the alluvial sediments (river terraces and floodplains) downstream from Austrian border to the confluence of rivers Mura and Drava.

The objectives of study have been specified as follows: assessment of geochemical background before industrial revolution and evaluation of anthropogenic influence on sediment and soil pollution in the Drava valley; determination of the spatial distribution of heavy metals in soils on alluvial deposits of the river Drava (river terraces and floodplains); determination of the vertical distribution of heavy metals in the sediment and soil profiles; and depth of anthropogenic influence.

Description of Study Area

The Drava watershed, with confluents, is important area of mining and smelting activities, have begun in antic period, developed in Middle century and have achieved the maximum in the middle of the last century. Numerous mines and smelters (Bleiberg-Kreuth in Austria, Cave del Predil in Italy and Mežica in Slovenia) have left great consequences on chemical composition of the Drava alluvial sediments.

The study area covers a flow of the river Drava from the Slovene/Austrian border up to confluence of the rivers Mura and Drava. The study area can be divided into two zones: Drava canyon from the Slovene/Austrian border up to the town Maribor where dominant alpine characteristics of landscape and zone from the Maribor until the confluence of Mura and Drava rivers, where the river valley is wide and has all characteristic of Pannonian basin. We are focused on the second zone, Pannonian part of the Drava valley.

The study area covers c. 130 km of the flow of the river. On this territory, extensive areas of alluvial sediments are developed: flooded area (today mainly behind bank systems) covers 58 km², historically flooded area (today protected by the bulks, where is intensive agriculture production) covers 205 km², and sediments of alluvial terraces on c. 941 km². Because of often floods, especially in autumn time, great average flow rate and great electricity requirements, on study area five hydroelectric power plants (Zlatoličje, Formin, Varaždin, Čakovec and Dubrava) are built, with flumes and accumulate lakes that make a new anthropogenized river. According to this, is not possible to talk about natural river-bed, which occupies only biological minimum, which is approximately 30 m³/s (what is basically 1/10 of the average flow of the river).

Materials and Methods

In order to define the pollution outspread of heavy metals in the alluvial sediments of the river Drava, 149 topsoil samples are collected in the period from 2004–2006 (25 samples on recent flooded area; 35 on historical flooded area, which is protected by bank as well as 89 on river terraces). In treatment of geochemical map making of study area, have been included 246 topsoil samples from experimental geochemical map of Croatia and Slovenia.

For determination of historical influence on pollution, the 6 profile lines were placed perpendicularly to the river flow. The profiles were set equally in both sides of Croatia- Slovenian border in order to get better information of depth distribution of heavy metals in the research area. Total of 272 samples, in 40 soil profiles in both countries, Slovenia and Croatia are collected.

Sampling in soil horizons have been made with hand operating borehole driller. Drilling was performed until first thicker a gravel layer. The samples are collected in each 20 cm of depth. Minimal drilling depth is 120 cm, in range from 60–240 cm.

^{*}) Geological Survey of Slovenia, Department for Geochemistry and Environmental Geology, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenia.
robert.sajn@geo-zs.si, mateja.gosar@geo-zs.si

^{**}) Croatian Geological Survey, Sachsova ul. 2, HR 10000 Zagreb, Croatia.
josip.halamic@hgi-cgs.hr; zoran.peh@hgi-cgs.hr, lidija.galovic@hgi-cgs.hr.

All samples are air-dried. For the chemical analyses, size fractions smaller than 0.125 mm, are prepared by sieving. Analysis of 41 was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after four-acid digestion.

Results and Discussion

Preliminary data processing has shown that primary pollution, which is the consequence of historical mining and smelting in Carinthia, has a huge influence on chemical composition of alluvial sediments of the river Drava.

On river terraces, the mean value is within the limits of local background. On the historical flooded area (today behind the bulks) the mean concentrations of Cd (1.7 mg/kg), Pb (150 mg/kg) and Zn (480 mg/kg) are 4 times higher. More critical situation is on territory of recent flooded lowland. Mean values of Cd (5.3 mg/kg), Pb (480 mg/kg) and Zn (1400 mg/kg) exceed the local background approximately 12 times.

According to concentrations of mentioned elements, significant changes with depth are not determined. The values on the deepest soil horizons vary little compare to the topsoil. On historical flooded plains, the concentrations of Cd, Pb and Zn in the deepest soil horizons represent about 30 % of surface concentration and on recent flooded areas about 50% of surface concentration.

There is found that 150 km² of recent and historical alluvial sediments, according to legislation of both countries exceed the critical concentrations. High content of heavy metals (Cd, Pb and Zn) is also significant before the confluence of Drava and Danube rivers, which is proven by geochemical sampling in the past.

In Progress and in Future

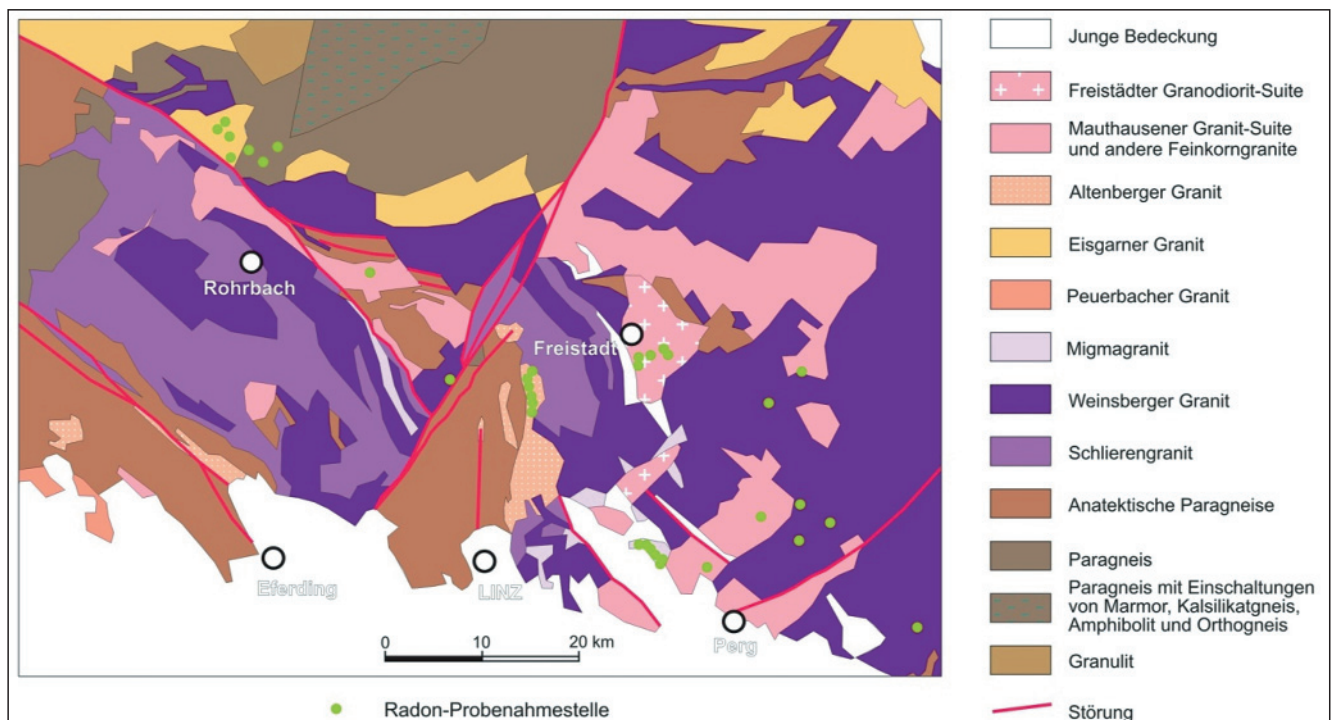
Sampling on short distances and geochemical analyses of recent alluvial sediments along the flow of the river Drava, from spring to the Danube mouth (Italy, Austria, Slovenia, Hungary and Croatia), a soil sampling in denser sampling grid for making the 3D models and calculating amount of heavy metals in soil and analyses of occurrence of a mineral phases are in progress. In future period we will start with sampling of sediments in accumulation lakes of the mentioned hydroelectric power plants

Radon im Grundwasser des Mühlviertels

GERHARD SCHUBERT^{*)}, IRENE ALLETSGRUBER^{**)}, FRIEDRICH FINGER^{**)}, VERONIKA GASSER^{**)},
GERHARD HOBIGER^{*)} & HERBERT LETTNER^{**)}

Ende der Neunzigerjahre wurde von der Bundesanstalt für Lebensmitteluntersuchung und -forschung Wien ein umfangreiches bundesweites Forschungsprogramm hinsichtlich der ²²²Radon-Gehalte in Österreichs Grundwässern durchgeführt (DITTO & al. 1999). Aus diesem ging hervor, dass im österreichischen Anteil der Böhmisches Masse, vor allem aber im Unteren Mühlviertel, im Grundwasser besonders hohe ²²²Radon-Konzentrationen auftreten. Im Unteren Mühlviertel wurden Werte zwischen 9,8 und 415,5 Bq/l gemessen, wobei der Mittelwert 122,2 Bq/l betrug. Darauf aufbauend wurde von den Autoren des vorliegenden Beitrags untersucht, ob der Radongehalt dieser Grundwässer in der Hauptsache durch den Urangehalt des jeweiligen kristallinen Untergrunds oder durch andere Faktoren bestimmt wird (SCHUBERT et al., 2003, ALLETSGRUBER, 2007).

Zu diesem Zweck wurden im Verbreitungsgebiet unterschiedlicher Granite jeweils mehrere ausgewählte Quellen und Brunnen zu unterschiedlichen Jahreszeiten beprobt; die Abbildung zeigt die Lage der Probenahmestellen. Das Ergebnis zeigt einen signifikanten Zusammenhang zwischen dem Urangehalt der Gesteine und dem Radongehalt der Grundwässer. Höhere Werte waren beispielsweise im Altenberger Granit (811 ppm Uran-238 im Gestein, 245,6454,3 Bq/l ²²²Radon im Grundwasser) und im Eisgarner Granit (1112 ppm Uran-238 im Gestein, 314,4437,9 Bq/l ²²²Radon im Grundwasser) zu verzeichnen – wenn man von zwei Wasserproben absieht, die wahrscheinlich radonarmes Oberflächenwasser beigemischt hatten. Niedrige Werte waren hingegen im Verbreitungsgebiet des Freistädter Granodiorits zu beobachten (13 ppm Uran-238 im Gestein, 0,757,4 Bq/l ²²²Radon im Grundwasser).



Lage der Probenahmestellen; Geologie kompiliert nach KRENMAYR & SCHNABEL (2006), unveröffentlichten geologischen Aufnahmen auf ÖK-Blatt 16 Freistadt von FRIEDRICH FINGER, GERTRUDE FRIEDL, BRUNO HAUNSCHMID, ANDREAS SCHUBERT und GERHARD SCHUBERT in den Jahren 1990 bis 2007 und SCHUBERT (1989).

^{*)} Geologische Bundesanstalt, Neulinggasse 38, 1030 Wien.
gerhard.schubert@geologie.ac.at

^{**)} Universität Salzburg, Fachbereich Materialforschung und Physik, Hellbrunnerstraße 34, 5020 Salzburg.
Friedrich.Finger@sbg.ac.at

Die Radonbeprobung wurde begleitet von hydrochemischen und isotopehydrologischen Untersuchungen, um Einflüsse, die den Radonwert herabsetzen (wie die Beimengung von rasch versickertem Oberflächenwasser oder Entgasung), festzustellen, welche neben dem Urangehalt des Untergrundes einen weiteren wesentlichen Faktor hinsichtlich des Radongehalts im Grundwasser darstellen.

Die Ergebnisse können zur Abschätzung des Radonpotenzials vom Untergrund – nicht nur in Hinblick auf das Grundwasser, sondern auch auf die Bodenluft – verwendet werden.

Literatur

ALLETSGRUBER, I. (2007): Radongehalte in Grundwässern des Mühlviertels (Oberösterreich): Geologische und hydrogeologische Faktoren. – Dipl.-Arb. Univ. Salzburg.

DITTO, M., FIMMEL, W., KORNER, M. & WEISZ, J. (1999): Radon-222 im Grundwasser. Ein österreichweiter Überblick. – Unveröff. Bericht BALUF, Wien.

SCHUBERT, G., FINGER, F., GASSER, V., & LETTNER, H. (2003): Radionuklide im Grundwasser des kristallinen Untergrunds im Mühlviertel. – Unveröff. Bericht GBA, Wien.

Biogeochemical Exploration of Forests as a Basis for their Long-Term Landscape Management in the Czech Republic. Introduction of the Opening Project CZ0074

JULIE SUCHAROVÁ*), IVAN SUCHARA*), CLEMENS REIMANN**), ROGNVALD BOYD**)

Various geological, geomorphological and climatic conditions, together with the long-term effects of mainly very high deposition rates of atmospheric industrial emissions cause anomalies in element distributions in the landscape of the Czech Republic. Geological maps and figures depicting the location of highly industrialised parts of the country (so-called Black Triangles) illustrate these phenomena. Unfortunately, environmental scientists have been able to study the distribution and potential effects of only a few heavy metals in the environment. Multielement analyses of some natural media (moss, forest floor humus, soil, etc.) carried out in the Czech national and international biomonitoring campaigns revealed previously unknown areas of elevated to very high accumulation of many elements, which are potentially toxic or hazardous, in the analysed samples.

Examples are shown of isopleth maps of element concentrations in soil, forest-floor humus and feather moss in the selected hot spots (e.g., around a lead smelter, stone-mill grinding stones from a former uranium pit, centre of high deposition of lithogenic elements caused by erosion of arable soil on Carpathian flysch, bioindicated position of hot spots for deposition loads of chosen elements, etc.)

A new biogeochemical project supported by grants from the EEA and Norway has been initiated in the Czech Republic. The project is aimed at a better delineation of zones of deficiency of biologically active elements and of hot spots of hazardous element accumulation, at an evaluation of direct and synergistic impacts in such effected areas and at help in controlling and planning the long-term land use in the Czech Republic. About 36 elements will be determined in soil, humus and plant samples collected in ca. 250–280 forest stands.

There is no satisfactory knowledge of the distribution and effects of most of the elements under investigation in the landscape of the Czech Republic. Specific plant indicators of environmental contamination, mobility and accumulation of elements in the landscape will be used. Many new findings concerning the biogeochemical conditions of the Czech territory are expected. The goals, contents and potential benefits of this project are introduced.

**) Silva Tarouca Research Institute for Landscape and Ornamental Gardening, CZ-252 43 Průhonice, Czech Republic.
sucharova@vukoz.cz.

**) Norwegian Geological Survey, N-7491 Trondheim.
Reimann@ngu.no.

Influences of Ore Roasting Sites from the First Period of Mining on the Mercury Dispersion in the Surroundings of Idrija (Slovenia)

TAMARA TERŠIČ^{*)}, MATEJA GOSAR^{*)} & HARALD BIESTER^{**)}

Introduction

The Idrija mercury mine has been the second largest mercury mine in the world. The total amount of mercury mined is estimated to be 153,000 tons, from which 45,500 tons was emitted into the environment. The production started in 1492; in the first decade the ore was roasted in piles. Afterwards it was roasted for 150 years in earthen vessels at various sites in the woods around Idrija.

Up to now 21 localities of ancient roasting sites have been established on the neighbouring hills and in more distant localities (GOSAR & ČAR, 2006). Roasting of ore in piles and in earthen vessels (Fig. 1) gave a very poor yield and resulted in considerable losses. Because of the high temperatures usually a third of earthen vessels cracked during burning and mercury escaped from the vessels. Large quantities of broken pottery (up to 2 m) can be found at the localities of old roasting sites.

The determined mercury contents in soils at old roasting sites are very high, and they surpass all hitherto described localities at Idrija and in its surroundings (GOSAR et al., 2006).

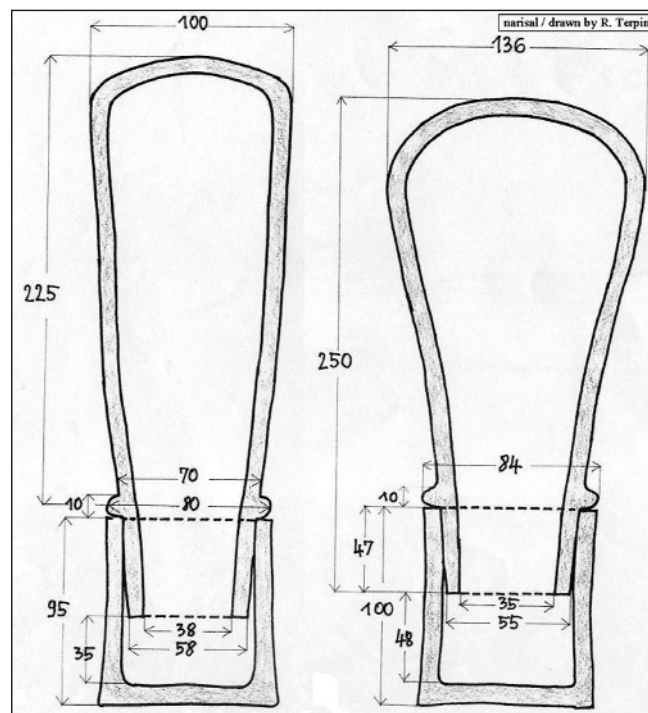


Fig. 1. Drawing of two types of earthen roasting vessels. Measures in millimeters (after ČAR & TERPIN, 2005).

Materials and methods

Soil profile sampling was conducted at two localities of old roasting sites - Frbežene trate (soil profiles F1, F2 and F3; Fig. 2) and Pšenk (profile P1; Fig. 3); GOSAR & ČAR, 2006). Sampling of F1 and F2 was made by spade by deepening natural stream banks, while profiles F3 and P1 were dug to the depth 24 and 36 cm; deeper samples were taken with hand-drilling machine. The soil samples were air-dried and gently crushed in ceramic mortar; the fraction smaller than 2 mm was pulverized before chemical analysis. Hg was determined by means of cold vapor atomic absorption spectrometry CV-AAS after aqua regia digestion (mixture HCl, HNO₃ and water at 95°C). The reliability of analytical procedures was considered adequate for using the determined elemental contents in further statistical analysis.

Pyrolysis of Hg

Determination of Hg phases by solid-phase-Hg-thermo-desorption is based on the specific thermal decomposition of Hg compounds from solids at different temperatures. An in-house apparatus, consisting of a furnace and a Hg detection unit was used. For Hg detection quartz cuvette is placed in the optical system of an atomic absorption spectrometer (Perkin Elmer AAS 3030) and Hg absorption is detected at 253.7 nm. Samples were

^{*)} Geological Survey of Slovenia, Department for Geochemistry and Environmental Geology, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenia. tamara.terasic@geo-zs.si, mateja.gosar@geo-zs.si.

^{**)} Technical University Braunschweig, Germany. h.biester@tu-bs.de.

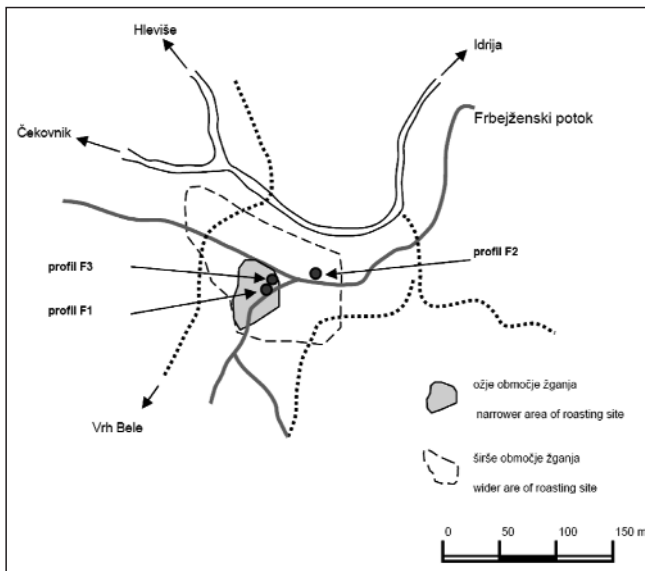


Fig. 2. Sketch-map of the Frbežene trate locality (after GOSAR & ČAR, 2006).

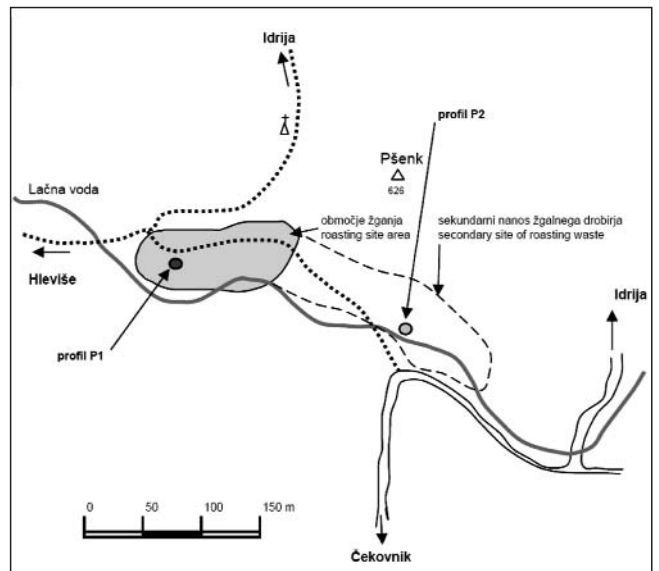


Fig. 3. Sketch-map of the Pšenk locality (after Gosar & Čar, 2006).

heated continuously at a rate 0.5°C/s in a N₂-gas flow of 300 ml/min. All released Hg compounds were transformed to Hg⁰ through thermal reduction by passing through a heated quartz glass tube (800°C), and detected by AAS in continuous detection mode with D2-background correction. The results are depicted as Hg thermo-desorption curves (MTDC), which show the release of Hg⁰ vs. temperature (Biester et al., 1999).

Results

Locality Frbežene trate

In all three profiles very high mercury contents (from 3,000 to 4,000 mg/kg) were found in the upper, with organic matter rich soil horizon (GOSAR & ČAR, 2006). In two profiles the contents rapidly decrease with depth, to about 10-times lower values already at 0.5 m depth. Below, the mercury contents decrease slowly, and reach a few mg/kg at the 1.3 m depth. In

the third profile the upper humic layer is followed downward by an additional humic layer containing very abundant pottery fragments. In this layer the maximum mercury contents were determined, 7.474 mg/kg (GOSAR & ČAR, 2006). The underlying loam contains between 1,000 and 2,000 mg/kg mercury (Fig. 4; GOSAR & ČAR, 2006).

Locality Pšenk

Pšenk is one of the larger localities of roasting vessels fragments. The most abundant pottery remains are found in the upper western margin of the area. The considered profile P1 contains at top a 45 cm thick humic layer with 4,000 to 5,000 mg/kg mercury. Deeper the contents fall to around 100 mg/kg mercury (Fig. 5; GOSAR & ČAR, 2006). The calculations result in an estimated amount of 1.4 t mercury still present at the Pšenk locality, and in about 40 t of mercury on all roasting sites described up to present (Gosar & Čar, 2006).

Results of the pyrolysis

The samples show double peak curves with one maximum between 200°C and 250°C and a second one between 250 and 350°C. The first peak indicates non-cinnabar compounds. Compared to the standard Hg compounds curves (BIESTER & MÜLLER, 1995), it is most reasonable that this peak represents Hg bound or sorbed to the matrix components. Those soil matrix components could be best described as organo-mineral agglomerates, which mean that they can include mineral components such as clay minerals or sesqui-oxides, but also organic components such as humic acids or biofilms sorbed to mineral surfaces. The second peak, which occurs in the higher temperature range, indicates the presence of cinnabar. Mercury in the investigated samples is in the form of cinnabar or bound to the matrix components (Figs. 6 and 7). The portion of cinnabar is the biggest in profile F2, while in profiles F3 and P1, cinnabar and non-cinnabar compounds are almost equally represented. The non-cinnabar fraction is assumed to be potentially bioavailable in contrast to cinnabar, which is known to be a very stable, mostly insoluble Hg compound under environmental conditions. The information of presence, abundance and distribution of the non-cinnabar Hg fraction is more important than the total metal fraction. Using this data it is possible to identify areas where mercury is present in a bioavailable form and can impact human health.

A detailed geochemical survey is being carried out to evaluate the extent of the pollution at historical roasting sites and to determine the changes in mercury speciation and transport through centuries.

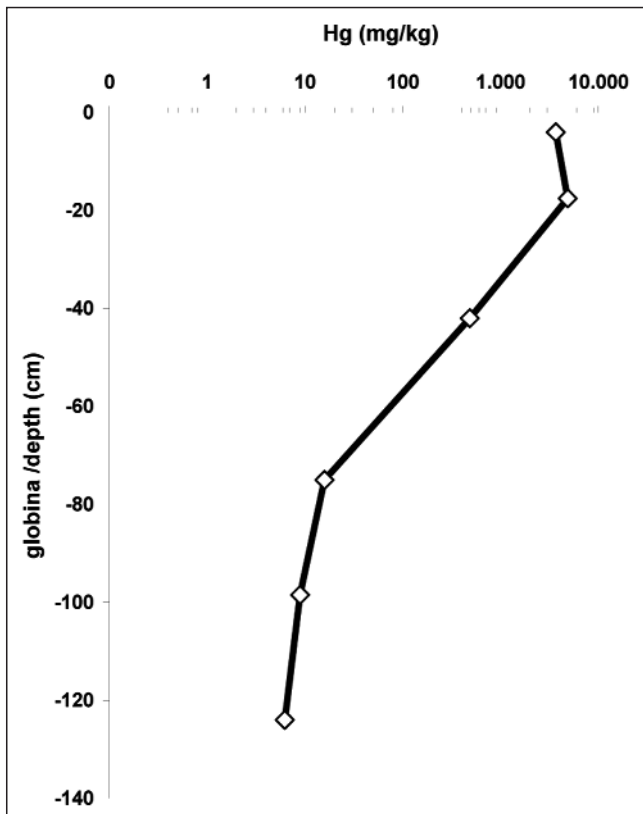


Fig. 4. Mercury contents in F3 profile at the Frbežene trate site (after GOSAR & ČAR, 2006).

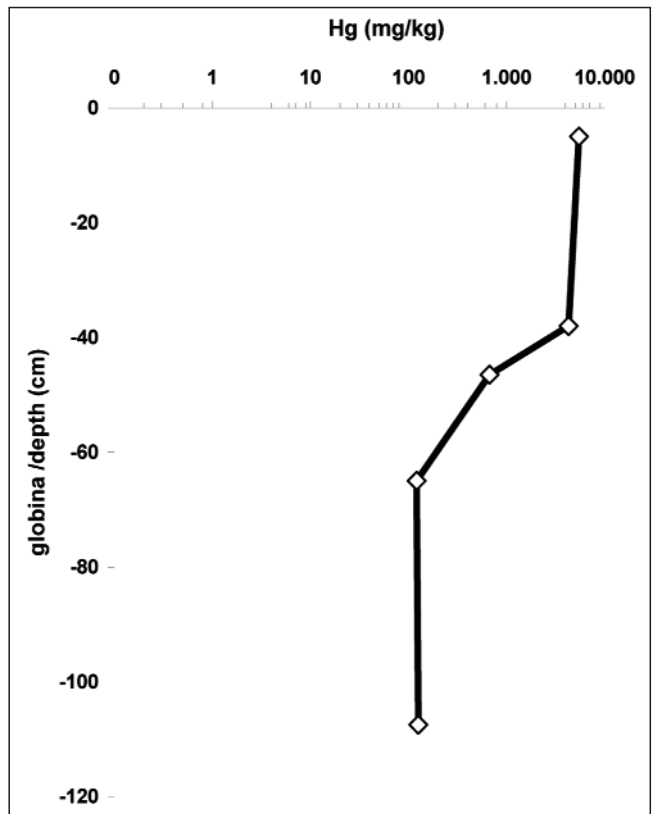


Fig. 5. Mercury contents in P1 profile at the Pšenk site (after GOSAR & ČAR, 2006).

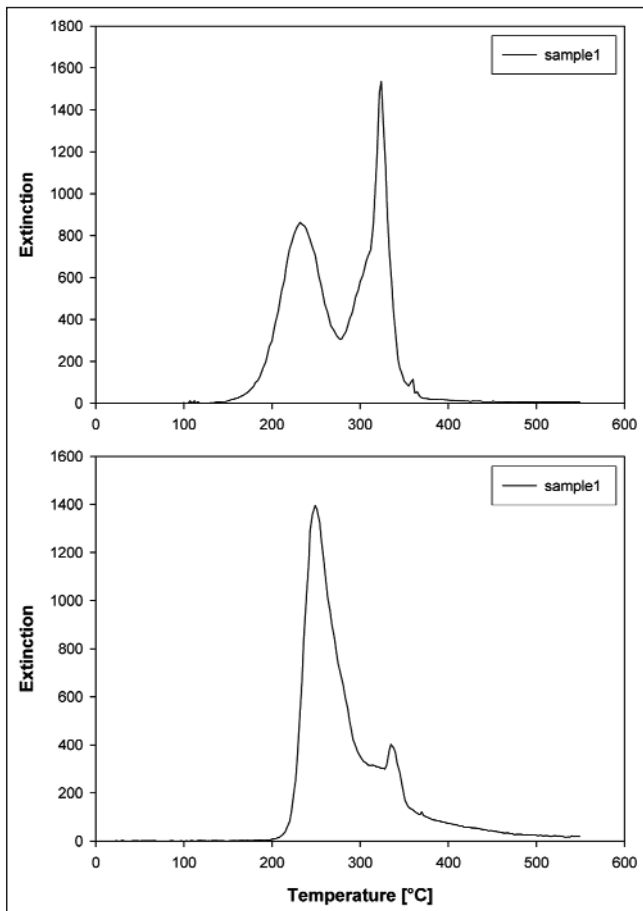


Fig. 6. Hg-thermo-desorption curves of F1 soil samples (0-10 and 40-50 cm)

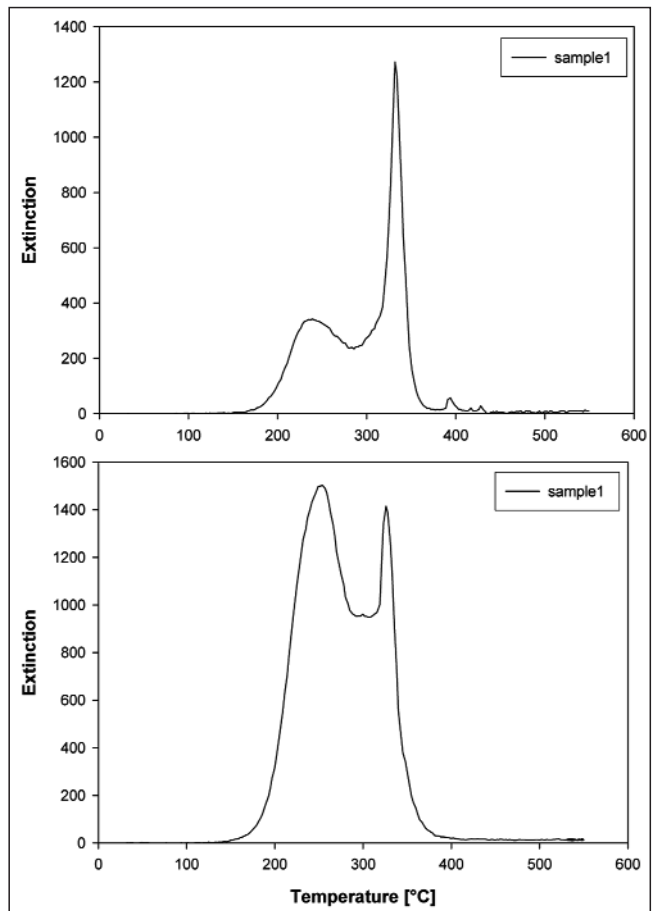


Fig. 7. Hg-thermo-desorption curves of P1 soil samples (0-10 and 40-50 cm)

References

- BIESTER, H. & MÜLLER, G., 1995: Determination of Hg-phases in contaminated soils and sediments by solid phase Hg-pyrolysis. Contaminated soils. – Third International Conference On The Biogeochemistry of Trace Elements, 15-19 May 1995, Paris, France.
- BIESTER, H., GOSAR, M., MÜLLER, G., 1999: Mercury speciation in tailings of the Idrija mercury mine. – Journal of Geochemical Exploration, **65**, 195-204.
- ČAR, J. & TERPIN R., 2005: Stare žgalnice živosrebrove rude v okolici Idrije. – Idrijski razgledi, 50/1, Idrija.
- GOSAR, M., ČAR, J., 2006: Vpliv žgalnic živosrebrove rude iz 16. in 17. stoletja na razširjenost živega srebra v okolici Idrije = Influence of mercury ore roasting sites from 16th and 17th century on the mercury dispersion in surroundings of Idrija. – Geologija, 49/1, 91–101, Ljubljana.
- GOSAR, M., ŠAJN, R., BIESTER, H., 2006: Binding of mercury in soils and attic dust in the Idrija mercury mine area (Slovenia). – Science of the Total Environment, 369, 150–162.



Environmental Impacts of the Abandoned Mercury Mine in Podljubelj (Slovenia)

TAMARA TERŠIČ, MATEJA GOSAR & ROBERT ŠAJN^{*)}

Introduction

The Podljubelj mercury mine is situated in the NW part of Slovenia, in a narrow Alpine valley next to the border between Slovenia and Austria (Figure 1). Geographically, the area belongs to the Southern Alps (Karavanke) and has an agitated morphology. The ore deposit is of hydrothermal vein type, developed as a consequence of Ladinian volcanism (DROVENIK et al., 1980). The ore appears in Anisian limestone, mostly as cinnabar in the form of small veins. The mine was first exploited as early as in 1557, and was finally abandoned in 1902. Total production of the mine was 110.000 tons of ore (360 tons of Hg). A smelter located close to the mine had been in operation since 1855. The waste material from the mine and the smelter was dumped in close vicinity of the mine. Total quantity of the waste has been estimated to 170.000 tons. Most of the material was used for the construction of the Ljubljana–Celovec (Klagenfurt) road which runs through the valley.

Materials and methods

63 samples of topsoil (0–5 cm) and 23 samples of subsoil (20–30 cm) were taken in six traverses in the wider area and within a research grid of 100 x 100 m in the narrow area of the mine and smelter (88 ha). 11 samples of stream sediments in a wider area of the mine were also collected. 7 samples were taken from the Mošenik creek, which flows through the valley in the direction N–S and the remaining 4 samples from Mošenik's tributaries. Each soil and sediment sample consisted of 5 sub-samples. The soil samples were gently crushed, then the fraction smaller than 2 mm was pulverized. In sediment samples we separated different fractions with dry sieving. Fraction smaller than 0,125 mm was analyzed. Analysis for 41 chemical elements was performed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after (total) four-acid digestion (mixture of HClO₄, HNO₃, HCl and HF at 200°C). Hg was determined by means of cold vapor atomic absorption spectrometry CV-AAS after aqua regia digestion (mixture HCl, HNO₃ and water at 95°C). The reliability of analytical procedures was considered adequate for using the determined elemental contents in further statistical analyses. The universal kriging with linear variogram interpolation method (DAVIS, 1986) was applied to construct the maps of spatial distribution of particular elements in soil. For interpolation we considered 41 soil samples (0–5 cm) from the narrow area of the former mine and smelter.

Results

The Hg average in soil determined from analyzed samples amounts to 3.04 mg/kg with individual contents ranging between 0.17 and 719 mg/kg. In topsoil Hg concentrations vary from minimum 0.35 to maximum 244 mg/kg with the median of 3.67 mg/kg. The subsoil median is 1.39 mg/kg and individual values between 0.174 and 71.7 mg/kg. The highest determined value (719 mg/kg) was found at the area of former smelter. The concentrations of mercury in soils generally decrease with depth in soil profile and with the distance from the mine. The average enrichment factor in topsoil with respect to subsoil is 3.3. Average contents of Hg in topsoil exceeded the estimated average for soil in Slovenia, which is 0,065 mg/kg (ŠAJN, 2003), more than 56-times, in subsoil the estimated average was exceeded about 21-times. The areal distribution of mercury in soil (Fig. 1) shows that the mercury halo is limited to the immediate surroundings of the smelter, while away from it the contents rapidly decrease. On an area of about 9 hectares the Hg contents in soil exceed the Slovenian critical value for soil (10 mg/kg).

Examination of areal distributions reveals distinct distribution patterns also for Ca, Cd and P, as well as for additional 21 elements. Distributions of the latter may be divided in two groups that reflect the natural elemental distributions in dependence of geochemical composition of the local geology. Group 1 comprises the elements Zr, Th, Hf, K, Ce, La, Na, Rb, W, Ta, Nb, Al and Ba. Their combined distribution exhibits the highest values in the lowest parts of the studied area. The values decrease with altitude above the sea level. High group 1 element values are associated with the B horizon of brown soils on limestones and dolomites. Group 2 comprises the elements Sc, Cr, Ni, Co, Fe, Li, Ti and V. Their combined distribution is characterized by high values in hilly areas, there where the contents of group 1 ele-

^{*)} Geological Survey of Slovenia, Department for Geochemistry and Environmental Geology, Dimičeva 14, 1000 Ljubljana, Slovenia. tamara.terasic@geo-zs.si, mateja.gosar@geo-zs.si, robert.sajn@geo-zs.si.

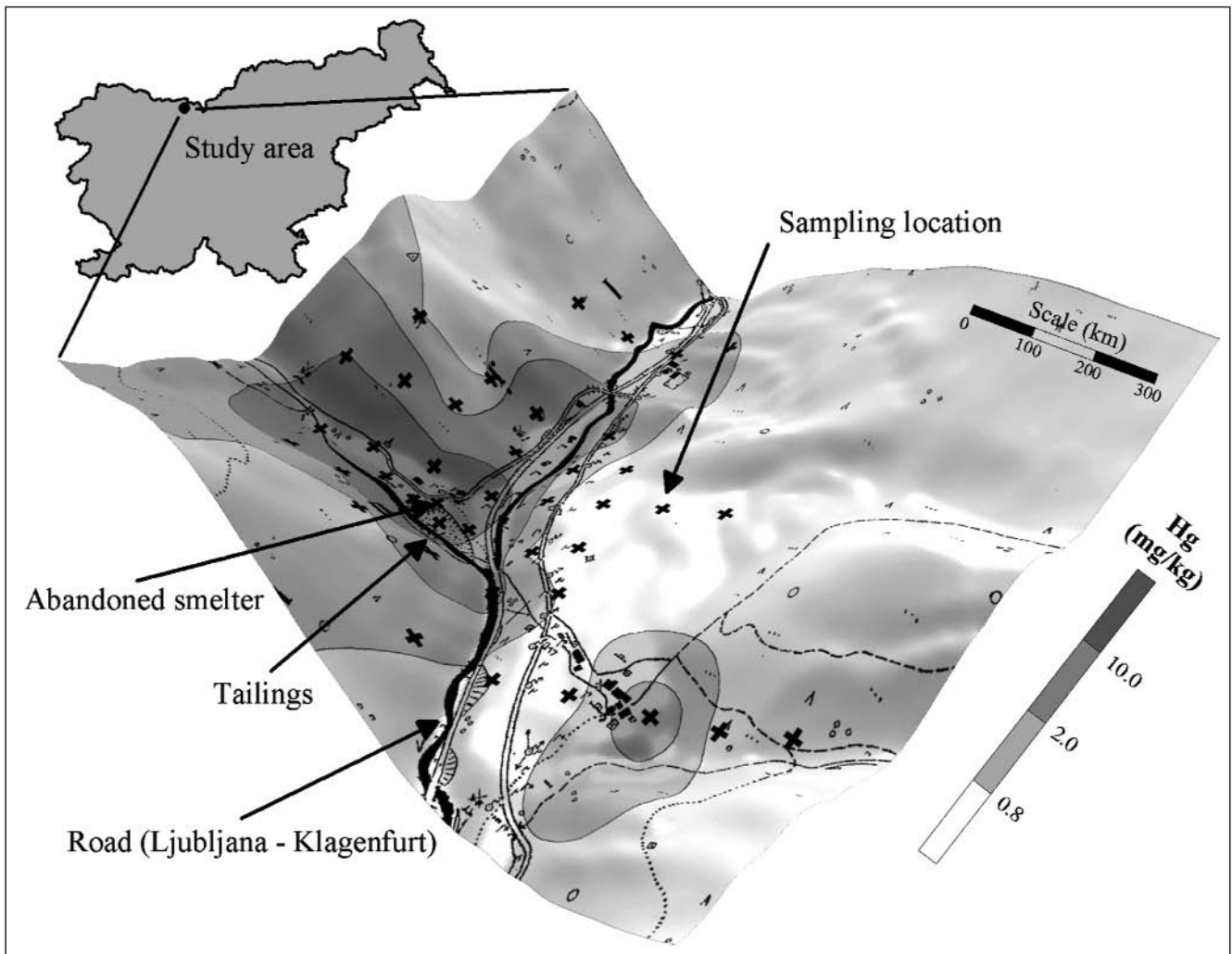


Fig. 1.
Areal distribution of Hg in topsoil.

ments are the lowest. Their contents increase with altitude above the sea level.

The estimated average of mercury in stream sediment is 0.64 mg/kg and values vary from minimum 0.065 to maximum 1.36 mg/kg. The highest Hg value was determined in a sample collected in the Potočnikov graben ravine, where the material from the dump of roasted ore remains is washed to the creek. The highest determined Hg value from the Mošenik creek was in the sample collected just downstream of the confluence of Potočnikov graben. Contents of Hg then consistently decrease downstream (Figure 2).

Discussion

High contents of Hg in soil around the abandoned smelter are a consequence of former atmospheric emissions from smelter and of other losses in the process of ore treatment. In addition, the soils at this site are humic to a high degree, which favours additional fixing of Hg in soil. Also in samples from the waste material dump the Hg concentrations are elevated. The source of mercury is here the soil substrate which consists of remains of roasted ore, low grade unroasted ore and barren rocks. The highest Hg content in soil from the dump (108 mg/kg) is almost 7-times lower than the soil contents at the smelter (719 mg/kg). As the recovery of roasting was only 55 % (MOHORIČ, 1957), roasted ore remains still contain appreciable mercury. Considering the primitive roasting technique at time of smelter operation the prevailing form of Hg in the roasting remains is most probably cinnabar. Soils along the Ljubljana–Celovec (Klagenfurt) road are also enriched with Hg, which is a consequence of the use of mining and smelter waste in the construction of the road. At the margins of the researched area and in the samples of stream sediments the Hg concentrations are low. No appreciable geogenic impact could be determined in any of the sampling locations. The relatively low Hg contents in stream sediment samples can probably be ascribed to the periodical nature of the creek that rapidly washes away the material from higher areas of outcropping mineralized rocks, and from the dumps of the mining waste. In the sampled material the proportion of the clayey-silty fraction, which is normally the main carrier of heavy metals, is very low. Pollution owing to mining is best expressed in the Potočnikov graben ravine and below the confluence of Potočnikov graben into the Mošenik creek, but farther downstream it rapidly dies off.

The impact of mining and processing of Hg on the environment is spatially limited. The contents of Hg are very high in the close vicinity of the mine and decrease with depth in soil profile and with distance from the source of pollution.

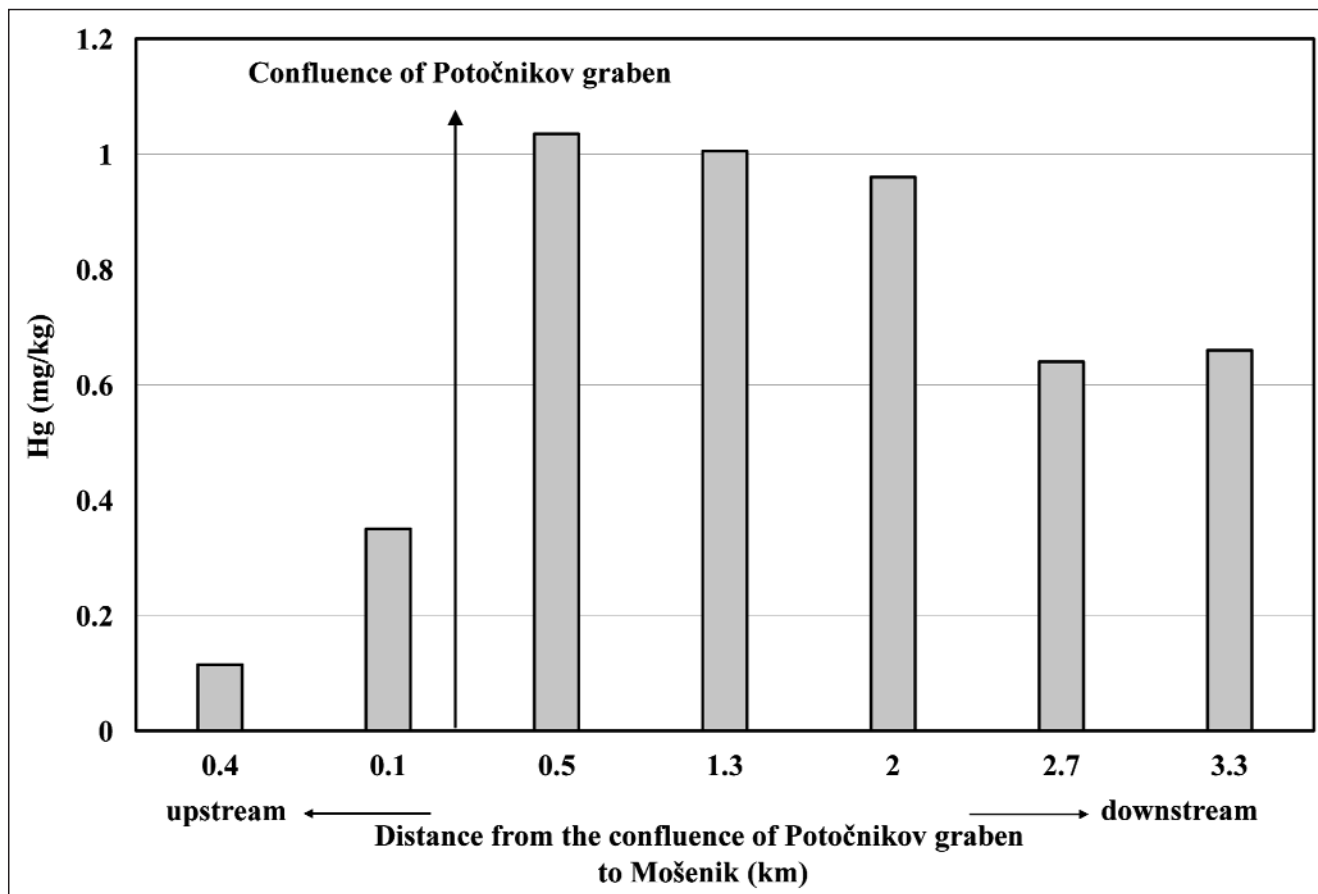


Fig. 2.
Mercury contents in sediments of Mošenik.

The wider area of the mine is not densely populated; therefore, high contents of Hg are not critical. Anomalous critical values of Hg are a potential threat only to population living in the close vicinity of the abandoned smelter.

References

- DAVIS, J.C., 1986: *Statistic and data analysis in geology*. – 651 pp., New York (Wiley & Sons).
- DROVENIK, M., PLENIČAR, M. & DROVENIK F., 1980: *Nastanek rudišč v SR Sloveniji*. – *Geologija*, 23/1, 1–137.
- MOHORIČ, I., 1957: *Zgodovina obrti in industrije v Trziču, Prva knjiga*. – , p. 379, Državna založba Ljubljana, Ljubljana.
- ŠAJN, R., 2003: *Distribution of chemical elements in attic dust and soil as reflection of lithology and anthropogenic influence in Slovenia*. – *Journal de Physique*, 107, 1173–1176, Grenoble.

Applied Integrated Mineralogical and SEM/EDX Analysis for the Identification and Source Apportionment of Deposited Dust in Air Quality Control

CHRISTINA TRIMBACHER*) & HASSAN NEINAIAE**)

Introduction

Due to exceedings of the limit values for lead (Pb) and cadmium (Cd) in deposited dust, as regulated in the Austrian Air Quality Act, measurements have been carried out in an industrial region in Austria in winter 2003/2004. Analysis with integrated mineralogical and SEM/EDX techniques in five selected samples of deposited dust (Bergerhoff method) and four material samples of the locations have been performed. The main objective was to identify the sources of Cd and Pb, as there are several industrial plants settled in that region.

Method

Polished thin- and cross sections were prepared for mineralogical analysis, using reflected and transmitted light microscopy, as well as XRFA and EDX for semi-quantitative analysis of selected particulate pollutants. By means of scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray microanalysis (EDX) structure, size and elemental composition of the particles were analysed. This methodology has already been introduced in previous studies.

Results

Pb-rich particles were identified in all five dust samples and could be related to an industrial plant in the area. (metallic Pb, Pb-Sulfate, PbO_2 -Chlorides, Pb-Silicates). Additionally, C-S-rich cenospheric particles (traces of Ni and V) and partly melted plastics from combustion processes could be attributed to the same source (see Fig. 1c). No Cd-rich particles could be found in the dust samples. Therefore material samples taken directly from the industrial premises were analysed. The source of cadmium could be clearly identified: 0.2 to 0.85 % Cd was found in Pb-rich particles in filter dusts (see Fig. 1a and 1b).

References

- NEINAIAE, H., PIRKL, H. & TRIMBACHER, C. (2000): Herkunft und Charakteristik von Stäuben. – UBA-BE-171, Umweltbundesamt Wien.
- TRIMBACHER, C. & NEINAIAE, H. (2002): Studie zur Ermittlung der Herkunft von Stäuben an sechs ausgewählten Messpunkten in Graz. – UBA-BE-210, Umweltbundesamt Wien.

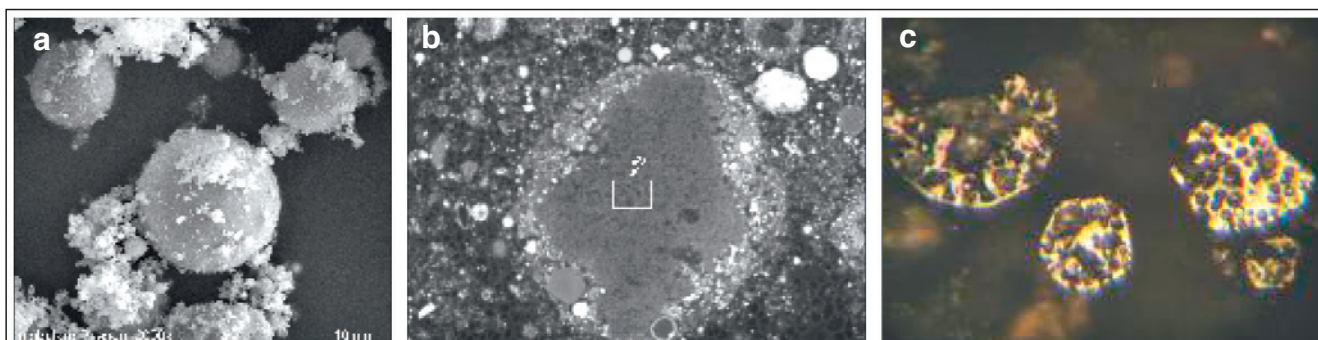


Fig. 1.

- a) SEM-micrograph of spherical Pb-Silicates of a filter dust sample (Mag: 2000×).
- b) XRFA-micrograph of a dust filter sample showing a PbO_2 -Chloride particle with 1.5 % Cd.
- c) Micrograph of a polished cross section of four C-S-rich cenospheric particles.

*) Umweltbundesamt, Department for Inorganic Analysis, Spittelauer Lände 5, 1090 Vienna, Austria,

**) Römerweg 43/Top 2, A- 6372 Oberndorf.
neinavaie@a1.net.